Beiträge zur Kenntnis des Verteilungssatzes der Auxochrome

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Michel Erard

aus

Montfavergier / BE

Stuttgart 1968

1967

Beiträge zur Kenntnis des Verteilungssatzes der Auxochrome

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Michel Erard

aus

Montfavergier / BE

Stuttgart 1968

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren . . . R. Wizinger . . .

. . . . Bachmann . . .

Basel, den -7. Nov. 1967

. . . H. Huber . . .

(Dekan)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Robert Wizinger,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0030

Meiner lieben Frau

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Theoretischer Teil	
I. Ueberblick	1 - 20
II. Synthesen	21 - 44
III. Diskussion der Resultate	45 - 67
Experimenteller Teil	
Synthesen und Spektren	68 - 90
Zusammenfassung	91 - 92
Literaturverzeichnis	94 - 96

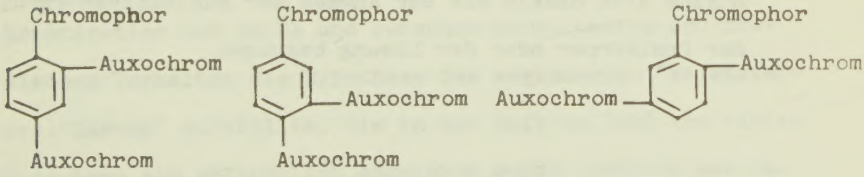
I. Ueberblick über die bisherigen Untersuchungen über den Verteilungssatz der Auxochrome.

In den Jahren zwischen 1906 und 1920 machte Hugo Kauffmann wiederholt auf folgendes eigenartiges Phänomen aufmerksam: "Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist in demjenigen Isomeren die Farbe am vertieftesten, in welchem sich die beiden Auxochrome in para-Stellung zueinander befinden" (1).

Diese Regel, dass Auxochrome in para-Stellung zueinander "sich gegenseitig am meisten begünstigen", bezeichnete H. Kauffmann als

"Verteilungssatz der Auxochrome" (2).

Während dieser Jahre untersuchte er eine Reihe von isomeren Benzolderivaten mit Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung zum Chromophor, und stellte hinsichtlich des bathochromen Effektes folgende Reihe fest:



Auxochrome in Stellung

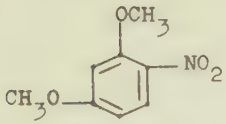
o,p (2,4) ⟶ p,m (3,4) ⟶ o,m (2,5)

Zunahme des bathochromen Effektes.

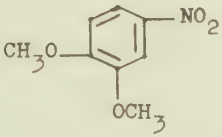
Die hellste Farbe besitzt das Derivat mit den beiden Auxochromen in 2,4-Stellung zum Chromophor; die tiefste Farbe zeigt dasjenige mit den beiden Auxochromen in 2,5-Stellung zum Chromophor. Das Isomere mit den Auxochromen in 3,4-Stellung zum Chromophor nimmt eine Mittelstellung ein, steht aber dem 2,4-Isomeren näher als dem 2,5-Isomeren.

Kauffmann belegte seine Regel mit Beispielen aus den Reihen der Nitrokörper (1) (3), der symmetrischen Tetramethoxyazokörper (4), der Benzalindanolione, oder Kondensationsprodukte von 2,4-, 3,4- und 2,5-Dimethoxybenzaldehyd mit methylenaktiven Verbindungen und besonders eindrucksvoll mit Beispielen aus der Reihe der Salze der Polymethoxytriphenylcarbinole mit je zwei Methoxygruppen in 2,4- bzw. 2,5-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom. Kauffmann musste sich damals mit der Angabe der subjektiven Farbtöne der Festkörper oder der Lösung begnügen.

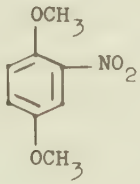
Einige typische Beispiele seien hier angeführt:



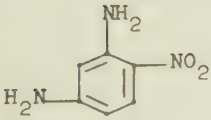
nahezu weiss



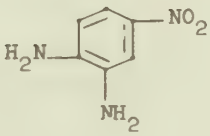
blassgelb



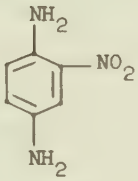
intensiv citronengelb



gelbrote Prismen



rote Nadeln



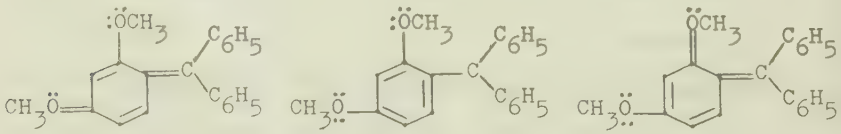
tiefrote, fast schwarze Kristalle

Kauffmann's interessante Arbeiten haben nicht die verdiente Anerkennung gefunden und gerieten in der Folgezeit völlig in Vergessenheit. Dies lässt sich zum Teil daraus erklären, dass Kauffmann zur Deutung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe und zwischen Konstitution und chemischem Verhalten die Hypothese der sogenannten "Valenzzersplitterung" aufstellte, die in der Zeit um 1920 von vielen Forschern als willkürlich abgelehnt wurde. Ersetzt man jedoch den Ausdruck "Valenzzersplitterung" durch den Ausdruck "Mesomerie" oder "Ausgleich der Elektronendichte", so er-

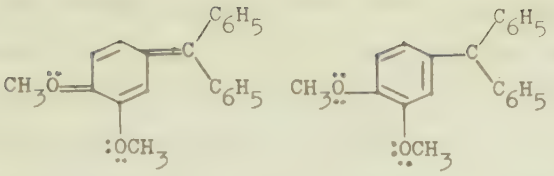
scheinen die Deutungen Kauffmann's zu einem beträchtlichen Teil durchaus modern, und sein "Verteilungssatz der Auxochrome" stellt uns vor ein schwerwiegendes Problem.

Die Chinontheorie der Farbstoffe in ihrer ursprünglichen Fassung sowie in ihrer - im Sinne der Mesomerielehre - modernisierten Form, lässt die Wirksamkeit o- und p-ständiger Auxochrome verständlich erscheinen. Vom o- und p-ständigen Auxochrom aus kann ein Ausgleich der Elektronendichte in Richtung auf ein o- bzw. p-chinoides System stattfinden, nicht aber von einem m-ständigen Auxochrom aus, da m-Chinone nicht existenzfähig sind. Nun zeigt aber das von Kauffmann beigebrachte Material sehr deutlich, dass m-ständige Auxochrome sogar einen starken bathochromen Effekt hervorbringen können, wenn sich am Benzolring bereits ein Auxochrom in o- oder p-Stellung zum Chromophor befindet (2,5- und 3,4-Stellung der Auxochrome). Beim gegenwärtigen Stand der Mesomerielehre ist die farbvertiefende Wirkung dieser zusätzlichen m-ständigen Auxochrome nicht ohne weiteres deutbar.

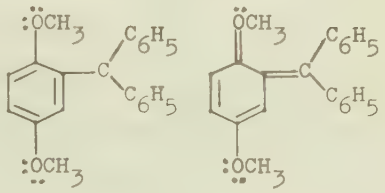
Dies sei am Beispiel der Farbsalze der Dimethoxytriphenylcarbinole erläutert:



dunkelrot



carboisinrot



dunkelgrün

Ladungssymbole und Anion nicht angegeben.

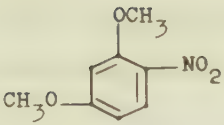
Beim 2,4-Dimethoxyderivat, wo beide Auxochrome in Konjugation zum Carbeniumchromophor stehen, können die Methoxygruppen ihre unbesetzten Elektronenpaare zu einem gewissen Grade anteilig werden lassen, wobei Annäherung an ein konjugiertes Doppelbindungssystem mit o-chinoidem Charakter möglich ist. Beim 3,4-Derivat kann nur die p-ständige Methoxygruppe ein unbesetztes Elektronenpaar zur Absättigung der Elektronenlücke am zentralen C-Atom zur Verfügung stellen, unter Annäherung an ein p-chinoides System. Beim 2,5-Derivat ist dies nur bei der 2-ständigen Methoxygruppe der Fall, unter Annäherung an ein o-chinoides System. In beiden Fällen ist das m(3- bzw. 5-)-ständige Auxochrom nicht an der

Konjugation beteiligt, wirkt aber trotzdem bathochrom, und zwar besonders stark bei 2,5-Stellung der Auxochrome. Es muss also ausser der Elektronenpaarmesomerie noch eine andere Ursache für das Auftreten von Farbe existieren. Zur Deutung des Verteilungssatzes sind wir demnach gezwungen, eine Erweiterung der Mesomerielehre durchzuführen.

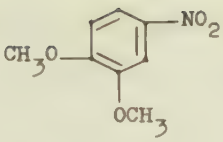
Schon bei der Abfassung seiner Habilitationsschrift (1924 bis 1927) (5) hatte R. Wizinger erkannt, dass dem Verteilungssatz weitreichende Bedeutung zukommt. Tatsächlich findet sich in der Literatur zerstreut, in den Tabellen der technisch wichtigen Farbstoffe in sehr grosser Zahl passende Beispiele, welche den Verteilungssatz bestätigen, wenn auch lückenlose Reihen seltener sind.

Zum systematischen Studium des Verteilungssatzes erschien es dringend geboten, zunächst einmal die Absorptionskurven der wichtigsten, von Kauffmann beigebrachten Beispiele auszumessen und darüber hinaus Systeme mit den wichtigsten Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung zu verschiedenen Chromophoren in die Untersuchung einzubeziehen.

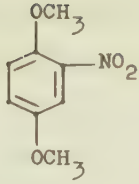
Zunächst wurden von H. Arndt (6) die Verhältnisse bei Nitrobenzolderivaten genauer untersucht. Es wurden quantitativ ausgemessen die Spektren der Isomeren mit zwei Methoxygruppen, zwei Hydroxygruppen und zwei Aminogruppen.



324 nm
fast farblos

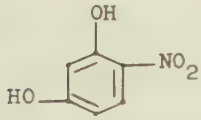


336 nm
blassgelb

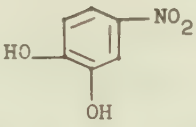


356 nm
citronengelb

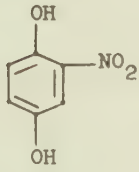
(Festkörperfarben)



346 nm
citronengelb

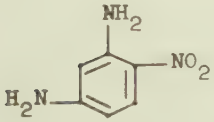


346 nm
schwefelgelb

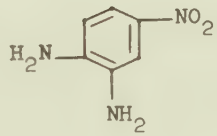


400 nm
bichromatfarben

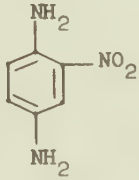
(Festkörperfarben)



386 nm
gelbrot

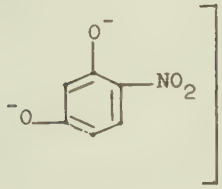


408 nm
rot

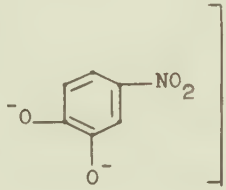


470 nm
schwarzrot

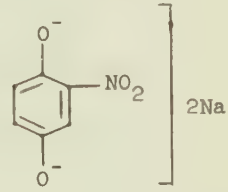
(Festkörperfarben)



396 nm
gelb



490 nm
purpur



525 nm
rotviolett

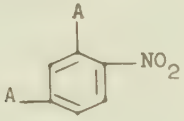
(verd. alkohol. Lösung)

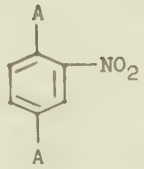
Die Zahlen beziehen sich auf die langwelligen Maxima in alkoholischer Lösung.

Mit Zunahme der basizitätsverstärkenden Wirkung des Auxochroms, $-OCH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-O^-$, tritt der Verteilungssatz immer deutlicher in Erscheinung. Beim Uebergang von der 2,4- zur 2,5-Stellung der Auxochrome beträgt die bathochrome Wirkung in der Methoxyreihe 32 nm, in der Hydroxyreihe 54 nm, in der Aminoreihe 84 nm und in der Oxeniatreihe (Alkalisalze der Nitrodioxybenzole) 129 nm. Das Alkalisalz des Nitrohydrochinons ist violett, während dasjenige des Nitroresorcins gelb ist. Wesentlich geringer sind die bathochromen Verschiebungen bei 3,4-Stellung der Auxochrome. Das Nitrobrenzcatechin hat - wie das Nitroresorcin - das Maximum bei 346 nm, doch ist die UV.-Kurve auf der langwelligen Seite breiter geworden, so dass die subjektive Farbe vertieft erscheint.

Arndt hat ferner die Feststellung gemacht, dass bei den Verbindungen mit Auxochromen in 2,5-Stellungen die langwelligen Absorptionsbanden auffallend breit werden und gleichzeitig die Werte für $\log \varepsilon$ absinken.

Abfall des log ε und Zunahme von λ max. (nm) beim Uebergang vom 2,4- zum 2,5-Derivat.

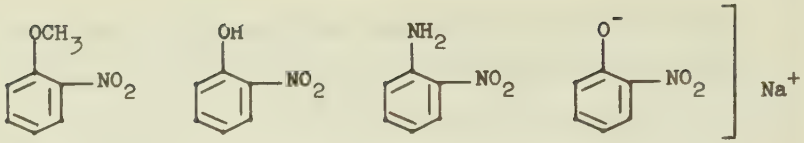




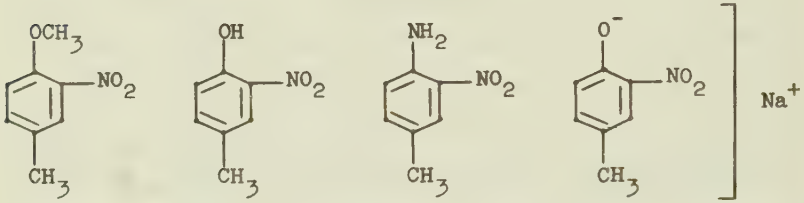
A(Auxochrom)	Werte für log ε		Δ	λ max.
CH_3O-	3.81	3.42	-0.39	32
HO-	3.92	3.31	-0.61	54
H_2N-	4.18	3.33	-0.85	84
NaO-	4.10	3.18	-0.92	129

Wir sehen, dass mit zunehmender Basizität der Auxochrome log ε immer mehr absinkt, während in der gleichen Reihenfolge die bathochrome Wirkung der 2,5-Stellung zunimmt.

Der starke Effekt des 5-ständigen Auxochroms veranlasste Arndt und Wizinger zur Prüfung der Frage, ob nicht auch schon ein schwaches Auxochrom in dieser Stellung einen nennenswerten bathochromen Effekt hervorrufen könnte. Zu diesem Zweck wurden Methylgruppen in die 5-Stellungen eingeführt und folgendes Resultat beobachtet:



324 345 404 427



328 357 417 455

Zahlenangaben = λ max. in nm

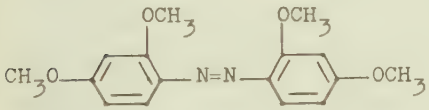
(Messungen an äthanolischen Lösungen)

Es ergibt sich, dass der bathochrome Effekt der Methylgruppe in 5-Stellung mit dem basischen Charakter des Auxochroms in 2-Stellung zum Chromophor zunimmt. Die Wirkung der Methylgruppe auf den Methoxykörper ist gering, nämlich nur 4 nm; beim Oxeniatkörper aber wird ein bathochromer Effekt von 28 nm erreicht. Dies ist für eine, mit dem Chromophor nicht in Konjugation stehende Methylgruppe, unerwartet viel.

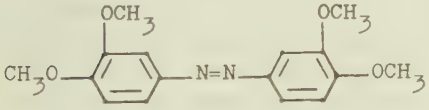
In seiner im Jahre 1964 abgeschlossenen Dissertation untersucht K. Kokkinos (7) typische Beispiele in der Azoreihe. Kauffmann und W. Kugel (4) hatten als Beispiele für den Verteilungssatz die drei isomeren symmetrischen Tetramethoxyazobenzole angeführt; sie gaben die Farbe der Festkörper

und die Halochromiefarben in konzentrierter Salzsäure an. Es wurden nun die quantitativen Absorptionskurven aufgenommen. Darüber hinaus wurde eine recht beachtliche Anzahl teils bekannter, teils neuer Azokörper untersucht, wobei das Hauptgewicht auf die nur einseitig mit Auxochromen substituierten Farbstoffe gelegt wurde, weil hier die theoretische Behandlung einfacher ist. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung seien hier kurz zusammengefasst:

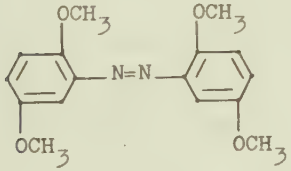
Bei den symmetrischen Tetramethoxyazobenzolen findet der Verteilungssatz seine Bestätigung.



λ max: 381 nm
orangerot



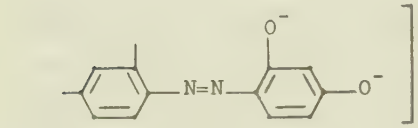
λ max: 385 nm
gelb



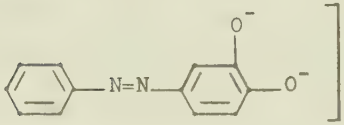
λ max: 411 nm
gelb

Die Farbangaben beziehen sich auf sehr verdünnte Eisessig-Lösungen.

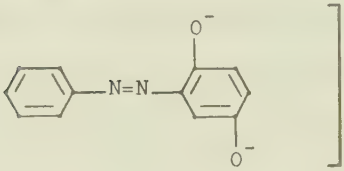
Für die drei isomeren Dioxyazobenzole und die entsprechenden 4-Nitroverbindungen gilt:



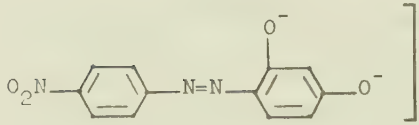
$2Na^+$ λ max: 473 nm rotorange



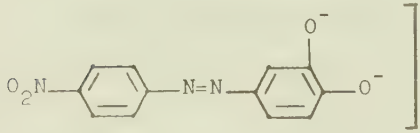
$2Na^+$ λ max: 501 nm rot



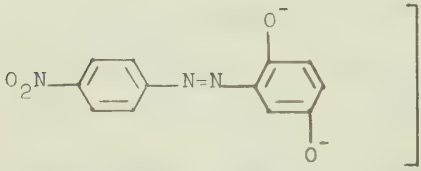
$2Na^+$ λ max: 572 nm violett



$2Na^+$ λ max: 574 nm blauviolett



$2Na^+$ λ max: 613 nm grünblau



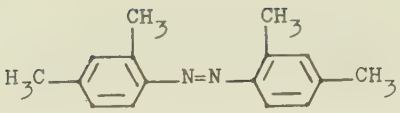
$2Na^+$ λ max: 655 nm blaugrün

Die Farbangaben beziehen sich auf sehr verdünnte alkoholische Lösungen.

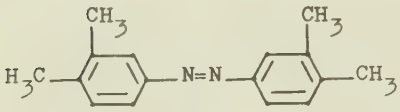
Wir können hier wieder die gleiche Gesetzmässigkeit feststellen wie bei den Verbindungen mit der Nitrogruppe als Chromophor.

Bei allen von Kokkinos (7) untersuchten Azokörpern mit zwei Methoxy-, zwei Hydroxy- und zwei Oxeniatgruppen in einem Benzolring, ist das 2,5-Isomere stets tiefer farbig als das Isomere mit 2,4-ständigen Auxochromen zum Chromophor. Die beobachteten bathochromen Effekte variieren zwischen 20 nm und 99 nm. Die Grösse des bathochromen Effektes nimmt zu mit dem basischen Charakter des Auxochroms, d.h. in der Reihenfolge: $-OCH_3$, $-OH$, $-O^-$.

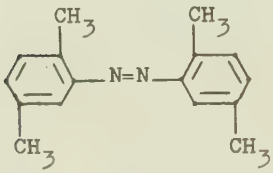
Bei 3,4-Stellung der beiden Auxochrome tritt bei den schwächer basischen Auxochromen eine Störung auf, und zwar insofern, als das Maximum gegenüber denjenigen der 2,4-Isomeren nach kürzeren Wellen verschoben ist. In der Untersuchung von Arndt wurde bereits gezeigt, dass die Wirkung des Verteilungssatzes durch andere Effekte überkompensiert werden kann, wenn nur schwach wirksame Auxochrome oder Chromophore vorhanden sind. Unter diesem Gesichtspunkt ist das abweichende Verhalten der das sehr schwache Auxochrom $-CH_3$ enthaltenden symmetrischen Tetramethylazokörper zu werten:



λ max: 346 nm



λ max: 339 nm



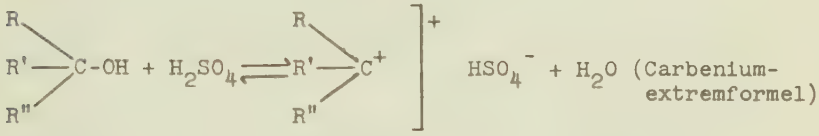
λ max: 311 nm
(in Aethanol)

Da der basizitätsverstärkende Einfluss der Xylylgruppen in der Reihenfolge 2,4-, 3,4-, 2,5- sinkt, hat man den Eindruck, dass die Basizität hier die Lage des Maximums stärker bestimmt als der Einfluss im Sinne des Verteilungssatzes: diese Vermutung sei aber nur mit äusserster Vorsicht ausgesprochen.

Unter den technisch gebrauchten Azofarbstoffen finden sich viele Beispiele für die überragende bathochrome Wirkung 2,5-ständiger Auxochrome. Insbesondere finden wir schöne Beispiele unter den in der Naphtol-AS-Färberei verwandten Echtbasen. Eine systematische Ausarbeitung dieses Gebietes dürfte recht reizvoll sein.

Die eindrucksvollsten Beispiele zum Verteilungssatz aus den Arbeiten von Kauffmann und seiner Schule bilden die Halo-

chromiefarben der Polymethoxytriphenylcarbinole in Eisessig-Schwefelsäure. Beim Lösen der Carbinole in diesem Medium bilden sich Farbsalze, entsprechend dem Symbol:



farblos intensiv farbig

Bei Wasserzusatz tritt mehr oder weniger leicht Hydrolyse unter Entfärbung ein. Kauffmann und Kieser (8) haben auch versucht, den basischen Charakter, d.h. die Hydrolysenbeständigkeit dieser Farbkationen, zu bestimmen. Hierzu benutzten sie die Methode von Baeyer und Villiger (9). Nach dieser werden äquivalente Mengen der Substanzen je in einem bestimmten Volumen Eisessig-Schwefelsäure gelöst; dann wird 75-proz. Alkohol bis zur Entfärbung zugegeben. Als Einheit der Basizität wurde das Volumen wasserhaltigen Alkohols definiert, welches zur Entfärbung der Lösung des Triphenylcarbinols in Eisessig-Schwefelsäure erforderlich ist.

Wenn dieses Verfahren auch keinen Anspruch auf Exaktheit erheben kann, so gestattet es doch eine relative Einstufung.

Für die isomeren Dimethoxytriphenylcarbinole geben Kauffmann und Kieser an:

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basischer Charakter
2,4-Dimethoxy-	dunkelrot	57,0
3,4-Dimethoxy-	carmoisinrot	43,0
3,5-Dimethoxy-	dunkelgrün	6,0

Von den Tetra- und Hexamethoxytriphenylcarbinolen standen den beiden Forschern nur die 2,4- und 2,5-Derivate zur Verfügung.

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basischer Charakter
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	dunkelblaurot	1200
2,5,2',5'-Tetramethoxy-	dunkelgrün	ca. 9,0
2,4,2',4',2",4"-Hexamethoxy	dunkelblaurot	∞
2,5,2',5',2",5"-Hexamethoxy	indigoblau	ca. 11,0

Ganz eindeutig treten hier die Beziehungen zwischen Halochromiefarbe und Basizität in Abhängigkeit von der Stellung der Methoxygruppen in Erscheinung. Bei den Farbsalzen mit

Methoxylen in o- und p-Stellung, d.h. wenn beide Methoxygruppen in Konjugation zum Carbenium-C-Atom stehen, kommt die von Baeyer und Villiger aufgefundene Beziehung, dass mit der Zahl der Auxochrome das Ansteigen der Basizität sehr viel stärker als additiv erfolgt, sehr gut zum Ausdruck.

Als Mass für die Basizität des Salzes aus 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol gibt Kauffmann die Zahl 57 an, für das Salz des 2,4,2',4'-Tetramethoxytriphenylcarbinols aber 1200. Zur Hydrolyse wird also nicht doppelt soviel, sondern ca. die 21-fache Menge verdünnten Alkohols benötigt. Das schwefelsaure Salz des 2,4,2',4',2",4"-Hexamethoxytriphenylcarbinols hydrolysiert praktisch nicht mehr. Dieses Carbinol löst sich sogar schon in verdünnter Essigsäure unter Farbsalzbildung. Die Halochromiefarben dieser drei Carbinole sind rot bis blaurot, unterscheiden sich also nicht sehr stark.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Carbinolen mit den Methoxygruppen in 2,5-(o,m-)-Stellung. Die Kennziffern für die Basizität sind auffallend niedrig: 6 für das Farbsalz mit zwei Methoxygruppen, ca. 9 für dasjenige mit vier und ca. 11 für dasjenige mit sechs Methoxygruppen. In dieser Reihe steigt die Basizität mit zunehmender Zahl der Methoxygruppen ausserordentlich schwach an. Um so auffallender ist aber der überwältigend starke bathochrome Einfluss:

dunkelgrün, dunkelgrün und indigoblau. Der geringe Einfluss der 2,5-ständigen Methoxygruppe auf die Basizität zeigt uns, dass die so stehenden Auxochrome ihre unbesetzten Elektronenpaare dem Carbeniumchromophor nur in schwachem Masse zur Verfügung stellen. Trotzdem ist der bathochrome Einfluss wesentlich grösser als bei 2,4-Stellung.

G. Pissiotas (10) hat nun die Polymethoxytriphenylcarbinole erneut dargestellt und die Absorptionsspektren der Lösungen in Eisessig-Perchlorsäure quantitativ ausgemessen. Für die längstwelligen Maxima gilt:

Triphenylcarbenium-perchlorat	Lösungs-farbe	λ max. (nm)	log ε
2,4-Dimethoxy-	rotorange	502	4.23
2,5-Dimethoxy-	grün	680	2.98
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	rotviolett	565	4.40
2,5,2',5'-Tetramethoxy-	grün	725	3.70
2,4,2',4',2",4"-Hexa-methoxy	violettrot	559	4.50
2,5,2',5',2",5"-Hexa-methoxy	grün	669	3.91

Bei den Dimethoxyverbindungen erreicht der bathochrome Effekt der 2,5-Stellung den überragenden Wert von 178 nm gegenüber

der 2,4-Stellung. In der Tetramethoxy- und noch mehr in der Hexamethoxyreihe sinken die bathochromen Effekte beim Uebergang von den 2,4- zu den 2,5-Isomeren ab, nämlich auf 160 nm in der Tetramethoxy- und auf 110 nm in der Hexamethoxyreihe. Auch hier beobachtet man bei den 2,5-Isomeren ein Absinken der log ε unter gleichzeitiger starker Verbreitung der längstwelligen Bande (vgl. S. 18). Stärker noch als bei den früher besprochenen Beispielen zum Verteilungssatz tritt hier in Erscheinung, dass es ausser dem nach der Mesomerielehre denkbaren Ausgleich der Elektronendichte noch ein anderes farbvertiefendes Moment geben muss.

Viele Beispiele von Nitrobenzolderivaten bringen zum Ausdruck, dass der Verteilungssatz offensichtlich um so auffälliger in Erscheinung tritt, je stärker die vorhandenen Auxochrome sind. Die gleiche Beziehung gilt auch für die Stärke der Chromophore. Arndt hatte ausser den Absorptionsspektren der Nitrobenzolderivate mit je zwei Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung, auch diejenigen der Dimethoxybenzaldehyde (Chromophor: -CH=O) und deren Anile (Chromophor: -CH=N-C_6H_5) ausgemessen. Als Auxochrome fungierten die Gruppen -CH_3, -OCH_3, -OH, -NH_2 und -O^-. In allen Reihen fanden sich die skizzierten Regeln bestätigt.

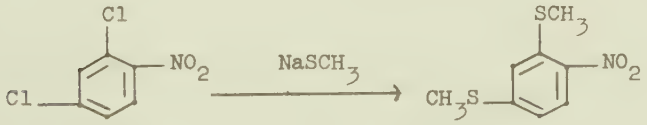
Wir stellten uns nun folgende zwei Aufgaben:
Es sollte erstens geprüft werden, wie sich die auf ihre

auxochrome Wirkung noch wenig untersuchte Methylmercapto-gruppe CH_3S- verhält, und zweitens sollte das Gebiet der Verbindungen mit zwei verschiedenen Auxochromen weiter ausgebaut werden.

II. Synthesen

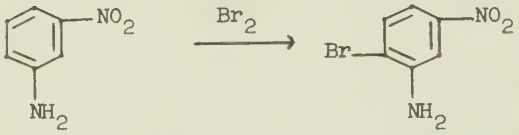
A. Dimethylmercapto-nitrobenzole

Die Synthese des 2,4-Dimethylmercapto-nitrobenzols wurde nach J. Bolsens und Mitarbeiter (11) durch Einwirkung von Natrium-methylmercaptid auf 2,4-Dichlor-nitrobenzol in absolutem Methanol durchgeführt. Bei der Darstellung des hierzu benötigten Ausgangsproduktes, Natrium-methylmercaptid, muss darauf geachtet werden, dass kein Ueberschuss an Natrium-methylat vorhanden ist, da sonst ein Gemisch aus Dimethylmercapto-nitrobenzol und Dimethoxy-nitrobenzol im nächsten Reaktionsschritt entsteht. Diese Darstellung bereitete uns keine nennenswerte Schwierigkeit.



Das Produkt bildet gelb-orangefarbene Nadeln vom Smp. 110°-111°C. Es wird in einer Ausbeute von 82,5 % erhalten. Wir haben das Absorptionsspektrum in Aethanol ausgemessen und fanden: λ max. 339 nm ($\log \varepsilon$: 4,08). Obwohl der von uns gefundene Schmelzpunkt mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmte, haben wir im Hinblick auf die theoretische Bedeutung der Substanz eine Analyse durchführen lassen. Das Ergebnis bestätigte die angenommene Konstitution.

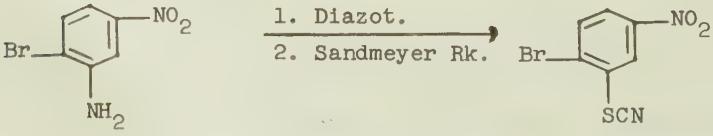
Zunächst kam uns der Gedanke, das 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol durch Methylieren von 3,4-Dimercapto-nitrobenzol darzustellen. Da es aber D. Dürr (12) trotz gründlicher Bemühungen nicht gelungen war, diese Substanz zu erhalten, zogen wir es vor, einen anderen Weg zu beschreiten. Als Ausgangsprodukt haben wir nach J. Spieler und B. Prijs (13) das 2-Brom-5-nitranilin dargestellt.



II

Das Produkt bildet goldgelbe Nadeln vom Smp. 140°C. Bei unseren Versuchen betrug die Ausbeute 52 % d.Th. Das Absorptionsspektrum, in Aethanol ausgemessen, zeigte: λ max: 371 nm (log ε: 3,38).

Als nächster Schritt folgte die Diazotierung und anschliessende Sandmeyer-Reaktion mit Kaliumrhodanid und Kupferrhodanur.

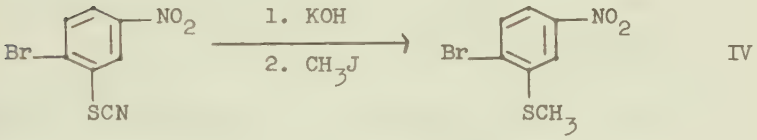


III

Wir erhielten dabei mit 42 % Ausbeute ein Produkt, das in weissen Blättchen kristallisierte und bei 127-128°C schmolz.

Das Absorptionsmaximum, in Aethanol ausgemessen, zeigte: λ max. 271 nm (log ε: 3,40). Die Analysen stimmten auf die angegebene Formel.

Für die Umwandlung des 2-Brom-5-nitro-rhodanbenzols in 2-Brom-5-nitro-methylmercaptobenzol haben wir die Methode von E. Sawicki und A. Carr (14) angewendet: Zunächst wurde die Rhodangruppe mit methanolischem Kaliumhydroxid verseift und die Thiophenolatgruppe mit Methyljodid bei 10°C methyliert.

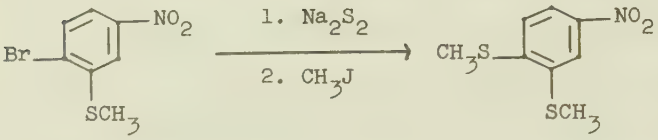


IV

Die Ausbeute betrug 90 % d. Th. Das Produkt kristallisierte in gelben Nadeln vom Smp. 144-145°C. Das Absorptionsspektrum, in Aethanol ausgemessen, zeigte: λ max. 350 nm (log ε: 3,74). Auch hier ergab die Analyse die erwünschten Werte.

Ausgehend vom so erhaltenen 2-Brom-5-nitro-methylmercaptobenzol wurde das 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol durch Einwirkung von Dinatrium-disulfid und anschliessender Methylierung hergestellt. Wir hielten uns dabei im wesentlichen an die Vorschriften von K. Fries und Mitarbeiter (15) sowie von Z.I. Miroshnichenko und I.K. Ushenko (16) für die

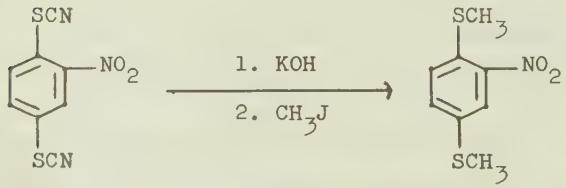
Ueberführung von 2-Brom-5-nitro-anilin in 2-Methylmercapto-5-nitro-anilin.



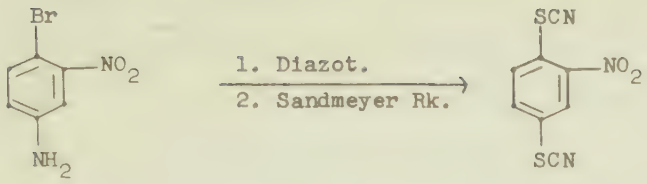
V

Wir erhielten das bisher unbekannte 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol in gelben Nadeln, die bei 106-108°C schmolzen, in einer Ausbeute von 64 % d.Th. Das Absorptionsspektrum, in Aethanol ausgemessen, ergab: λ max. 332 nm (log ε: 3,90), Schulter: 358 nm (log ε: 3,86). Die Analysenresultate waren durchaus befriedigend.

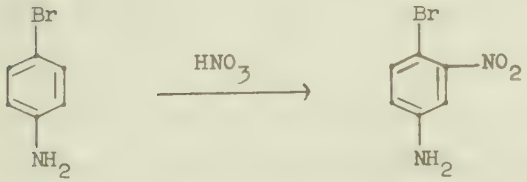
Wir hofften, durch Verseifen des 2,5-Dirhodan-nitrobenzols und anschliessendes Methylieren zum 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol gelangen zu können:



Das 2,5-Dirhodan-nitrobenzol hatten A.F. Challenger und A.T. Peters (17) durch Diazotieren von 4-Brom-3-nitro-anilin und Umsatz des Diazoniumsalzes mit Kaliumrhodanid sowie Kupferrhodanur erhalten:



Nach den Angaben dieser Autoren sollte sich das 2,5-Dirhodan-nitrobenzol aus dem Extraktionsgemisch ausscheiden, während in der Mutterlauge 4-Brom-3-nitro-rhodanbenzol gelöst bleibt. Nach dem Umkristallisieren würde das 2,5-Dirhodan-nitrobenzol gelbliche Kristalle vom Smp. 143-144° bilden. Wir stellten zunächst das 4-Brom-3-nitro-anilin nach M.J.S. Blanksma (18) durch Nitrieren von p-Brom-anilin in konz. Schwefelsäure bei 0°C, mit einer Ausbeute von 63,5 % her.



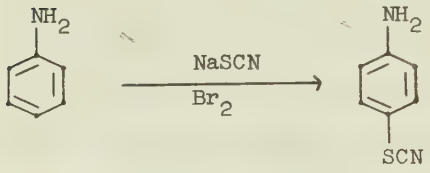
VI

Das 4-Brom-3-nitro-anilin kristallisierte in gelben Nadeln vom Smp. 129-130°C.

Nach der anschliessenden Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumrhodanid und Kupferrhodanur erhielten wir aber nicht, wie Challenger und Peters angeben, gelbliche Kristalle, sondern ein übelriechendes, harzartiges Produkt. Daher

entschlossen wir uns, ein anderes Verfahren anzuwenden. Dies war zwar umständlicher - es führte über vier Stufen - brachte aber den gewünschten Erfolg.

Zuerst wurde das 4-Rhodananilin durch Einwirkung von Natriumrhodanid auf Anilin in Gegenwart von Brom nach H.P. Kauffmann (19) hergestellt:

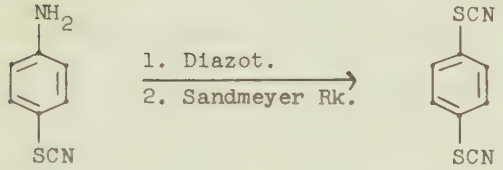


VII

Das weisse, Kristalle bildende Produkt schmolz bei 58°C. Die Ausbeute war ausgezeichnet und betrug 97,5 % d.Th.

Durch Diazotieren und anschliessende Sandmeyer-Reaktion mit Kaliumrhodanid und Kupferrhodanur wurde dieses in das p-Dirhodan-benzol umgewandelt. Wir folgten hierbei den Angaben von J.W. Dienske (20), die wir voll bestätigen konnten. Zunächst wurde ein harzartiges, rotbraunes, stark übelriechendes Produkt erhalten, das sehr wahrscheinlich durch p-Rhodanphenylsenföl verunreinigt war. Die Reinigung erfolgte durch Sublimation (150°/13 mm) und anschliessende Umkristallisation aus Aethanol. Schon vor Dienske hatten Challenger und Peters (17) das p-Dirhodan-benzol nach dieser Methode dargestellt und dabei sofort ein reines Produkt erhalten, dessen Sublimation sich erübrigte. Weder Dienske

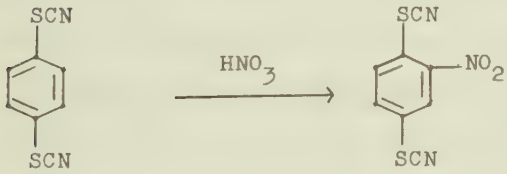
noch wir selbst konnten zum gleichen Resultat gelangen wie die englischen Autoren. Worauf der Unterschied zurückzuführen ist, entzieht sich unserer Kenntnis.



VIII

Das Produkt kristallisierte in farblosen Blättchen, die bei 108-109°C schmolzen. Die Ausbeute betrug 73 % d.Th.

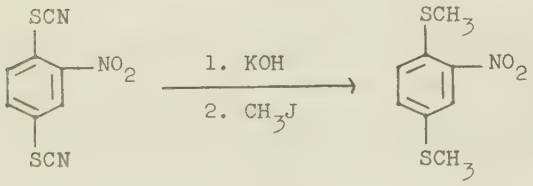
Da T. Zincke und W. Frohneberg (21) festgestellt hatten, dass p-Dimethylmercaptonitrobenzol beim Nitrieren zum Disulfoxyd und Disulfon oxydiert wird, haben wir die Nitrierung nach Dienske (20) mit der Dirhodanverbindung durchgeführt:



IX

Wir erhielten den Nitrokörper in ausgezeichneter Ausbeute - 89 % d.Th. - statt den angegebenen 73 %. Das Produkt bildete gelbliche Kristalle, die bei 144°C schmolzen. Das Absorptionsspektrum in Aethanol ergab: λ max: 346 nm ($\log \varepsilon$ = 3,45).

Die Verseifung und Methylierung wurden wieder mit alkoholischer Kalilauge und Methyljodid durchgeführt.



X

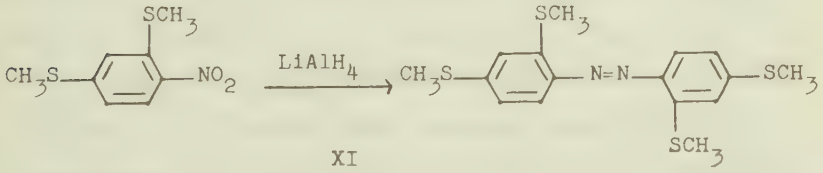
Das 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol kristallisierte in gelben Blättchen, die bei 84-85°C schmolzen. Die Ausbeute betrug 87 % d. Th. Das Absorptionsspektrum in Aethanol ergab: λ max. 410 nm (log ε : 3,33). Das Analysenergebnis bestätigte die angenommene Konstitution.

B. Tetramethylmercapto-azobenzole

Da unsere Aufgabe die Ueberprüfung des Verteilungssatzes bei Methylmercaptoverbindungen war, haben wir unsere Untersuchungen auch auf die drei isomeren, symmetrischen Tetramethylmercapto-azobenzole ausgedehnt, wobei wir unsere Aufmerksamkeit auch ganz speziell den Halochromieerscheinungen zugewandt haben.

Da wir über die Nitroverbindungen verfügten, haben wir zuerst versucht, das 2,4,2',4'-Tetramethylmercapto-azobenzol durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali herzustellen, in Anlehnung an die Angaben von Kokkinos zur Darstellung des

entsprechenden Methoxyazobenzols (7). Die Analyse ergab aber nur Spuren von Schwefel. Durch dieses Reduktionsmittel findet mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Austausch der Methylmercaptogruppe gegen eine Hydroxygruppe statt. Wir mussten daher ein anderes Reduktionsmittel finden, das die Methylmercaptogruppen nicht angreift und die Reduktion nur bis zu den gewünschten Azoverbindungen führt. Erfreulicherweise führte die Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid in N-Aethylmorpholin bei allen drei isomeren Nitroverbindungen zum Erfolg. Zu dieser Methode wurden wir angeregt durch eine Arbeit von R.F. Nystrom und W.G. Brown (22), in welcher die Ueberführung von verschiedenen Nitrokörpern in die Azokörper beschrieben ist. Der genannte Autor arbeitete meistens bei Raumtemperatur. Bei unseren Beispielen ermittelten wir als Temperaturoptimum 40°C; bei höherer Temperatur entstanden kaum verwertbare Gemenge.

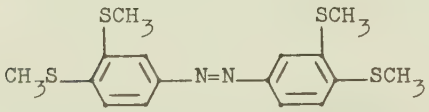


XI

Das 2,2'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol kristallisierte in roten Nadeln vom Smp. 157-158°C. Die Ausbeute betrug 79 % d.Th. Das Absorptionsspektrum in Dimethylformamid/Aethanol ergab: λ max. 438 nm (log ε extrapoliert: 4,34), Schultern

bei 456 nm und 494 nm. Die Lösung in Dimethylformamid-Aethanol ist orange-rot. In Eisessig-Perchlorsäure tritt blaue, in konz. Schwefelsäure violette Halochromie auf. Die Analysen stimmten auf die angegebene Formel. Bezüglich des Feinbaus des Spektrums darf auf den experimentellen Teil verwiesen werden. Die Halochromieerscheinungen der drei Tetramethylmercapto-azokörper sollen im Kapitel über Konstitution und Farbe noch näher besprochen werden (s. Seite 65).

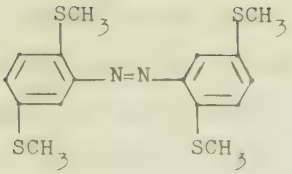
Das 3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol kristallisierte in gold-orangefarbenen Blättchen, die bei 168-170° schmolzen:



XII

Wir erhielten dieses Produkt mit 76,5 % Ausbeute. Das Absorptionsspektrum in Dimethylformamid/Aethanol ergab: λ max. 397 nm (log ε extrapoliert: 4,33), Schultern bei 410 nm und 440 nm. Die Dimethylformamid/Aethanol-Lösung ist gelb. In Eisessig-Perchlorsäure tritt blaue, in konz. Schwefelsäur violettblaue Halochromie auf. Das Analysenergebnis bestätigte die angenommene Konstitution.

Das 2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol erhielten wir in rubinroten Nadeln vom Smp. 201-203°C:



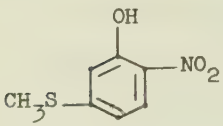
XIII

Die Ausbeute betrug 82 % d.Th. Die Dimethylformamid/Aethanol-Lösung ist orange. Das Absorptionsspektrum in Dimethylformamid/Äthanol ergab: λ max. 462 nm (log ε extrapoliert: 3,63). Die Halochromie in Eisessig-Perchlorsäure (nur in der Wärme löslich) ist khakifarben, in konz. Schwefelsäure dunkelgrün. Die Analysenresultate waren durchaus befriedigend.

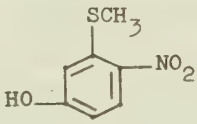
Systematisch untersucht wurde die Gültigkeit des Verteilungssatzes bei Nitrobenzolderivaten mit zwei CH_3O-, zwei H_2N-, zwei HO- und zwei Oxeniatgruppen. Im Rahmen dieser Arbeit sind - wie eben dargelegt - auch die drei isomeren Dimethylmercapto-nitrobenzole zugänglich geworden.

Noch nicht systematisch untersucht sind die Nitrobenzole mit zwei verschiedenen Auxochromen. Die erschöpfende Bearbeitung dieser Reihen würde den Rahmen der vorliegenden Untersuchung weit überschreiten. Es sei nur darauf hingewiesen, dass der grösste Teil der Verbindungen mit dem Auxochrom C_6H_5-NH- noch unbekannt ist. Wir haben uns daher darauf beschränkt, die Nitrobenzolderivate mit den Auxo-

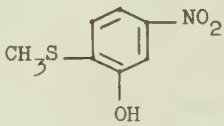
chromen CH_3S- und HO- sowie H_2N- und HO- unter den Gesichtspunkten des Verteilungssatzes zu untersuchen. Selbstverständlich wurden auch die Alkalisalze dieser Substanzen mit einbezogen. Von den sechs möglichen Isomeren mit je einer CH_3S- und HO-Gruppe in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung,



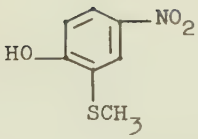
A



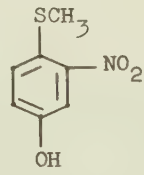
B



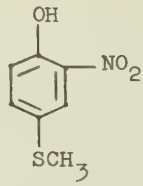
C



D



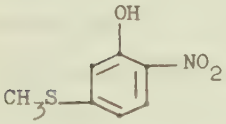
E

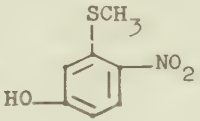


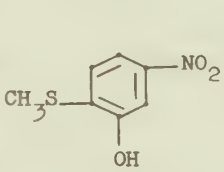
F

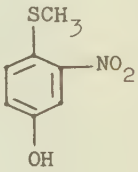
sind die Verbindungen A, B, C und E zugänglich nach den Angaben des Fr.P. 1,377.644 (Erfinder: H. Pelster und R. Heiss) der Bayer-Werke durch Einwirkung von Methylmercaptan auf die alkalischen Lösungen der entsprechenden Nitro-chlor-phenole. Die Bayer-Werke haben uns liebenswürdigerweise Proben der vier Substanzen zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei. Der Sicherheit halber haben wir die Produkte nochmals aus

Aethanol + Wasser umkristallisiert und dann die Spektren in Aethanol und äthanolischer Kalilauge (0,1 n) ausgemessen. Wir geben hier nur die längstwelligen Maxima an; bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.









a) 367 nm (4,16) 364 nm (3,77) 367 nm (4,02) 411 nm (3,47)

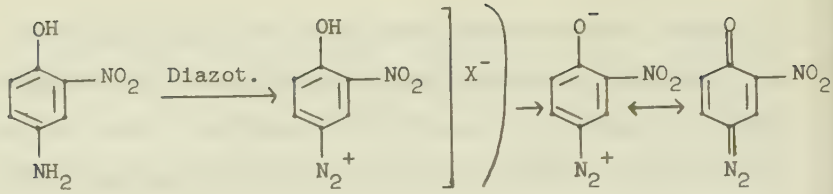
b) 415 nm (4,03) 405 nm (4,45) 431 nm (3,81) 462 nm (3,34)

a: λ max. in Aethanol

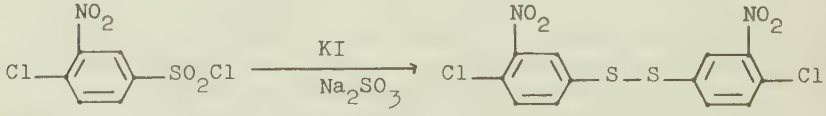
b: λ max. in alkoholischer Kalilauge

In Klammern: log ε

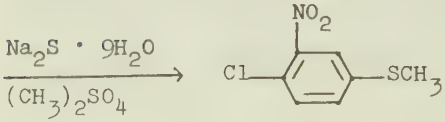
Von den beiden noch fehlenden Verbindungen D und F gelang es, F, das 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol, zu synthetisieren. Unser erster Gedanke war, diese Substanz, ausgehend von 2-Hydroxy-5-amino-nitrobenzol, aufzubauen. Die ersten Schwierigkeiten traten schon beim Diazotieren auf. Statt des erwarteten Diazoniumsalzes erhielten wir 3-Nitrophenyldiazonium-4-oxeniat bzw. 3-Nitro-1,4-chinondiazid:



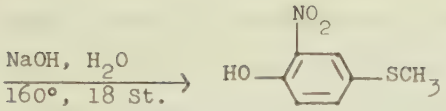
Dieses Produkt ist in Wasser unlöslich. Es bildet gelbe Kristalle, die bei ca. 168°C explodieren (23). Wir wollten die Diazonium- bzw. Aziolgruppe durch den Rhodanrest ersetzen. Es gelang uns aber nicht, diese Sandmeyer-Reaktion durchzuführen. Durch Verseifen in alkoholischer Lösung hätte aus dem Rhodankörper das entsprechende Thiophenolat dargestellt und dieses dann mit Methyljodid in das geplante 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol übergeführt werden sollen. Nun war noch zu befürchten, dass die Methylierung auch an der Phenolatgruppe eintreten würde. Aus dieser Erwägung heraus entschlossen wir uns, keine Zeit mehr für die Erzwingung der Sandmeyer-Reaktion zu opfern, sondern schlugen einen anderen Weg ein, der sich durch folgende Formelbilder symbolisieren lässt:



XIV



XV



XVI

Das käufliche Ausgangsmaterial, 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfochlorid, wurde vor der Weiterverarbeitung durch Umkristallisieren aus Aethanol gereinigt. Der erste und der zweite Schritt, die Ueberführung in das Disulfid und die Umwandlung des Disulfids in das 2-Chlor-5-methylmercapto-nitrobenzol wurden nach den Angaben von J.-P. Bourquin und Mitarbeitern aus dem Jahre 1959 (24) durchgeführt. Die Umwandlung von m-Nitrobenzolsulfochlorid in 3,3'-Dinitrodiphenyl-disulfid ist im U.S.-Patent 2,571.740 beschrieben. Bourquin und Mitarbeiter haben sie auf das 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfochlorid übertragen. Sie besteht in der Behandlung des Sulfochlorids mit Kaliumjodid und Natriumsulfit. Bei dieser Reaktion genügt der Einsatz eines halben Aequivalentes Kaliumjodid. Das bei der Reaktion frei werdende Jod wird nämlich durch jeweiligen Zusatz von Natriumsulfit in Jodwasserstoff zurückverwandelt und dieser wirkt wiederum reduzierend. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bildet das Disulfid blassgelbe Kristalle vom Smp. 116°C. Die Ausbeute erreicht 85 % d.Th. In Eisessig liegt das Maximum bei 255 nm ($\log \varepsilon$: 4,25), bei 333 nm ($\log \varepsilon$: 3,43) befindet sich eine Schulter.

Zur Aufspaltung des Disulfids wird dasselbe in Methanol

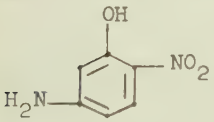
gelöst und eine wässrige Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid (Nonahydrat) und Natronlauge zugegeben. Das dabei entstehende Thiophenolat wird anschliessend mit Dimethylsulfat bei 20° methyliert. Zur völligen Reinigung wird aus Aethanol umkristallisiert: gelbe Kristalle mit Smp. 73-75°C; in Aethanol λ max. 344 nm ($\log \varepsilon$: 3,08). Die Ausbeute beträgt 75 %.

Zum Austausch des Chlors gegen die Hydroxylgruppe erhitzten wir das 2-Chlor-5-methylmercapto-nitrobenzol mit 2,5 Mol Natronlauge (10 %ig) auf 160°C während 18 Stunden im Autoklaven. Wir erzielten so aber nur eine Ausbeute von 20 %. Für präparative Zwecke wäre eine derart niedrige Ausbeute wenig befriedigend. Da es uns im Rahmen dieser Arbeit nur darauf ankam, das Spektrum auszumessen, genügten uns die erhaltenen Mengen durchaus. Zur Erzielung besserer Ausbeuten käme vielleicht die Methode der Allied Chemical Corporation (25) in Frage, nach welcher aus p-Chlor- und p-Brom-methylmercaptobenzol die entsprechenden Methylmercaptophenole durch Erhitzen mit Natronlauge, in Gegenwart eines aus Kupferoxyd und Kupfer bestehenden Katalysators, dargestellt werden. Das Verhältnis CuO : Cu variiert zwischen 1 und 0,3 bis 0,4. Der Katalysator wird in einer Menge von 10 - 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das 4-Halogenthioanisol, verwendet. Wie bei unserem Versuch werden auch hier 2,5 Mol Natriumhydroxid angewandt, und

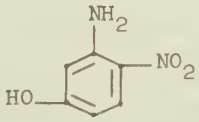
zwar in Form einer 10-20 %igen Lösung. Die Temperatur wird bis auf 260 - 280° gesteigert. Nach drei Stunden werden Ausbeuten bis zu 57 % erzielt. Diese Anregung könnte vielleicht bei einer zukünftigen Untersuchung nützlich sein.

Das 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Es bildet orangefarbene Kristalle vom Smp. 57°. Die Analyse (C, H, N, O, S) stimmte ausgezeichnet. Die gelbe alkoholische Lösung zeigt neben einer stark ausgeprägten Bande im U.V. mit λ max. 254 nm ($\log \varepsilon$: 4,17) (Näheres exp. Teil) an der Grenze des Sichtbaren eine breite, flache Bande mit λ max. 399 nm ($\log \varepsilon$: 3,22). In alkoholischem Alkali vertieft sich die Lösungsfarbe nach orange und das längstwellige Maximum rückt nach 437 nm ($\log \varepsilon$: 3,73) vor.

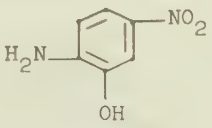
Bei den Nitro-aminophenolen, die wir zum Vergleich heranziehen wollten, befanden wir uns insofern in einer günstigeren Lage, als alle sechs in Frage kommenden Substanzen



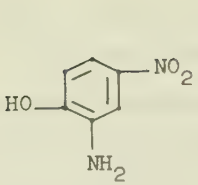
A'



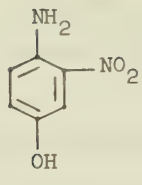
B'



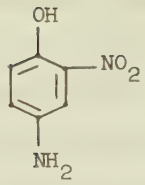
C'



D'



E'

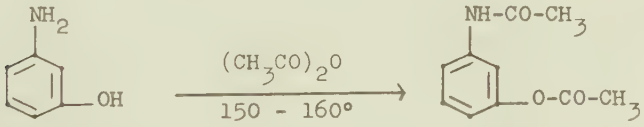


F'

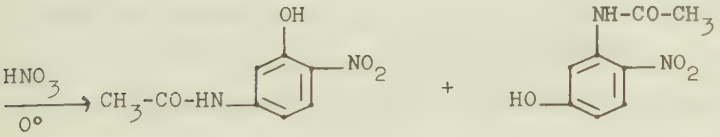
schon dargestellt waren. Auch die Absorptionsspektren waren schon im Jahre 1915 von Morgan und Mitarbeiter (26) ausgemessen worden. Leider waren die Kurvenbilder aber in einem derartig kleinen Massstab veröffentlicht worden, dass es unmöglich ist, die Lage der Maxima einigermassen genau abzulesen. In den Anfängen der Untersuchung der Spektren organischer Verbindungen kam es den Forschern vielfach nur darauf an, die Kurven verwandter Substanzen halb quantitativ zu vergleichen und festzustellen, ob grössere oder kleinere Verschiebungen auftraten. In der Regel wurden mehrere Kurven übereinander auf einem Bild aufgezeichnet, was die genaue Auswertung oft noch zusätzlich erschwerte.

Lediglich von Substanz D', dem 3-Amino-4-hydroxy-nitrobenzol (4-Nitro-2-amino-phenol) lagen aus neuerer Zeit (L. Doub und J.M. Vanderbelt, 1955) (27) brauchbare Absorptionsspektr der Lösungen in Eisessig und in alkoholischem Alkali vor (in Eisessig λ max. 370 nm, log ε: 3,67, in alkoholischem Alkali λ max. 446 nm, log ε: 4,13). Die übrigen fünf Produkte mussten wir erneut darstellen und ausmessen.

Für die Synthese von Substanz A', dem 2-Hydroxy-4-amino-nitrobenzol (4-Nitro-3-amino-phenol) wird vom m-Aminophenol ausgegangen. Dieses wird nach F. Reverdin und K. Widmer (28) mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat bei 150-160°C in das Diacetylderivat übergeführt. Dann wird nach R. Meldola (29) mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung behandelt. Hierbei entstehen nebeneinander 2-Hydroxy-4-acetylamino-nitrobenzol und 2-Acetylamino-4-hydroxy-nitrobenzol. Es findet also sowohl Nitrierung in p-Stellung als auch in o-Stellung zur Acetylaminogruppe statt. Gleichzeitig wird die Acetoxygruppe verseift:



XVII

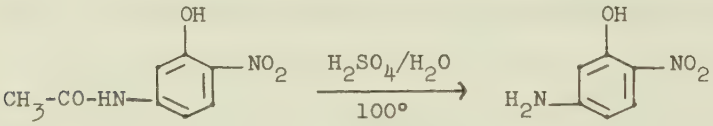


XVIII

Das 2-Acetylamino-4-hydroxy-nitrobenzol (4-Nitro-3-acetyl-amino-phenol) bildet das Hauptprodukt. Es scheidet sich beim Giessen des Nitriergemisches auf Eis aus. Nach dem Umkristallisieren aus Aethanol unter Zusatz von Aktivkohle,

wird es in Form gelber Kristalle vom Smp. 266° in einer Ausbeute von 60 % der Theorie erhalten. Aus diesem Produkt lässt sich, wie anschliessend besprochen werden soll, B' leicht erhalten. Die vom 2-Acetylamino-4-hydroxy-nitrobenzol abfiltrierte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und das Ganze 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen.

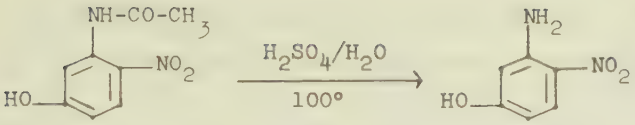
Anschliessend wird das rohe 2-Hydroxy-4-acetylamino-nitrobenzol abfiltriert und durch einstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entacetyliert.



XIX

Das Rohprodukt wird aus kochendem Wasser über Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält gelb-orangefarbene Nadeln vom Smp. 157°C. Ausbeute 90 %. In Aethanollösung liegt das längstwellige Maximum bei 395 nm ($\log \varepsilon$: 4,38), in alkoholischer Kalilauge bei 394 nm ($\log \varepsilon$: 4,19).

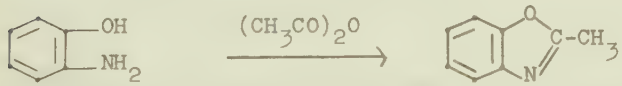
B', 2-Amino-4-hydroxy-nitrobenzol wird, wie soeben angedeutet, aus dem 2-Acetylamino-4-hydroxy-nitrobenzol dargestellt. Die Entacetylierung wird durch einstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad durchgeführt:



XX

Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, wobei das entacetylierte Produkt ausfällt. Umkristallisiert wird aus kochendem Wasser. Man erhält so orangefarbene Nadeln vom Smp. 184°C; Ausbeute 95 %. In Eisessiglösung liegt das längstwellige Maximum bei 378 nm (log ε: 3,82), in alkoholischer Kalilauge bei 396 nm (log ε: 4,40).

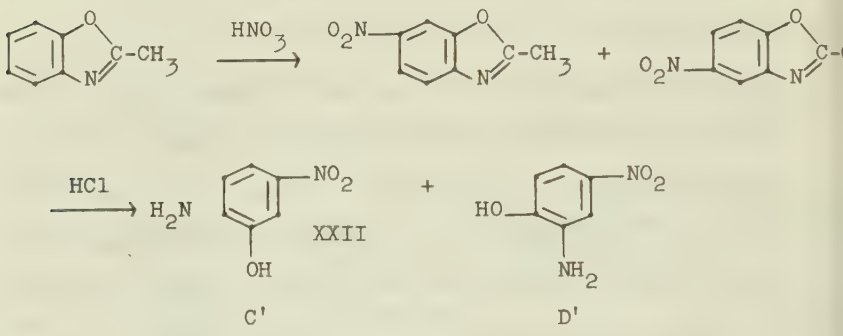
Das 2-Methyl-benzoxazol, Ausgangsprodukt der Synthese des 3-Hydroxy-4-amino-nitrobenzols, C' (5-Nitro-2-amino-phenol) nach L.F. Hewitt und H. King (30), ist durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und die gleiche Menge Eisessig in Toluol auf o-Aminophenol bequem zugänglich:



XXI

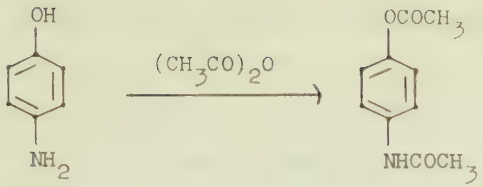
Durch Einwirkung von Nitriersäure auf ein Gemisch von 2-Methyl-benzoxazol und konz. Schwefelsäure wird zunächst 2-Methyl-6-nitro-benzoxazol erhalten und dieses dann durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zum 3-Hydroxy-4-amino-nitrobenzol aufgespalten. Nebenher bildet sich in geringer

Menge über 2-Methyl-5-nitro-benzoxazol das 3-Amino-4-hydroxy-nitrobenzol (2-Amino-4-nitro-phenol, D'):



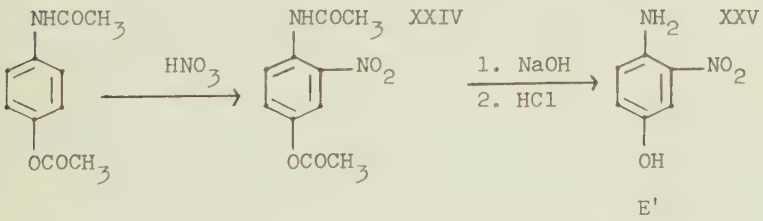
Beim Neutralisieren des salzsauren Verseifungsgemisches mit Natriumcarbonat fällt zunächst C' aus, D' erst nach längerem Stehen. Bezogen auf 2-Methylbenzoxazol beträgt die Ausbeute an 3-Hydroxy-4-amino-nitrobenzol (C') rund 67 % d.Th. Das längstwellige Maximum liegt in Eisessig bei 366 nm ($\log \varepsilon$: 4,15), in alkoholischem Alkali bei 460 nm ($\log \varepsilon$: 3,92).

Das O,N-Diacetyl-p-amino-phenol, Ausgangsprodukt für die zwei Isomeren 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol (E') (2-Nitro-4-amino-phenol) und 2-Hydroxy-5-amino-nitrobenzol (F') (3-Nitro-4-amino-phenol), wurde nach L. Galatis (31) hergestellt.



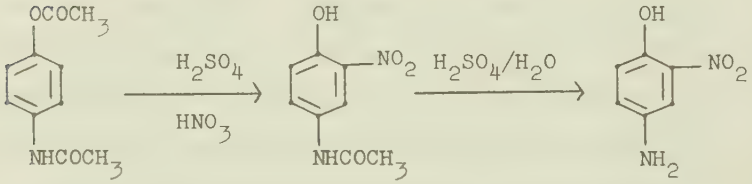
XXIII

Das 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol (E') wurde, ausgehend von O,N-Diacetyl-p-amino-phenol, nach H. Hähle (32) dargestellt. Der Diacetylkörper wurde bei 0°C in rauchende Salpetersäure gegeben. Nach einer Stunde wurde das Gemisch in Eis eingetragen, wobei sich das O,N-Diacetyl-2-amino-5-hydroxy-nitrobenzol als gelber Niederschlag ausschied. Durch Umkristallisieren aus Aethanol wurde das reine Produkt in Form schwefelgelber Prismen vom Smp. 147°C erhalten. Die Ausbeute betrug 94 % d.Th. Die Verseifung erfolgte in 1 N Natronlauge. Mit verd. Salzsäure wurde das Phenol in Freiheit gesetzt. Umkristallisation aus Aether ergab dunkelrote Prismen, die bei 154°C schmolzen (nach Hähle: 148°C). Die Ausbeute betrug 93 % d.Th.



Das Absorptionsspektrum in Eisessig zeigte λmax. 432 nm (log ε: 3,65), in alkoholischer Kalilauge 528 nm (log ε: 3,55).

Wie schon angedeutet, wurde ebenfalls das 2-Hydroxy-5-amino-nitrobenzol (F'), ausgehend von O,N-Diacetyl-p-aminophenol, nach A. Girard (33) erhalten. Das Diacetylprodukt wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und bei 20°C mit Nitriersäure behandelt. Man erhält gelbe Nadeln des 2-Hydroxy-5-acetylamino-nitrobenzols, die bei 158°C schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85 % d.Th. Die Verseifung erfolgt in verd. Schwefelsäure. Das 2-Hydroxy-5-amino-nitrobenzol kristallisiert aus Aethanol in roten Nadeln vom Smp. 130°C. Die Ausbeute beträgt 88 % d.Th.



F'

Das längstwellige Maximum in Eisessig liegt bei 383 nm ($\log \varepsilon$: 2,85), in alkoholischer Kalilauge bei 481 nm ($\log \varepsilon$: 3,51). Die Lösung in Eisessig ist citronengelb, in Alkali rot.

THEORETISCHER TEIL

Wir wollen nun versuchen, die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe wenigstens in grossen Zügen zu umreissen. Wir beschränken uns dabei auf die Diskussion der längstwelligen Maxima. Eine eingehende Besprechung der kürzerwelligen Maxima erscheint uns beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse noch verfrüht. Im experimentellen Teil sind auch diese Maxima angegeben, um als Grundlage für eine theoretische Deutung in einem späteren Zeitpunkt dienen zu können.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei den drei isomeren Dimethylmercapto-nitrobenzolen:

Stellung der Auxochrome	λ max. in nm	log ε	Lösungsfarbe in Aethanol
2,4-	339	4,08	gelb
3,4-	S. 358 332	3,86 3,89	gelb
2,5-	410	3,41	gelb

Die längstwelligen Banden beim 2,4- und 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol sind ziemlich symmetrisch gebaut. Beim 3,4-Isomeren jedoch weist diese Bande mit λ max. 358 nm eine deutlich ausgeprägte Schulter auf, welche etwas weniger stark entwickelt ist ($\log \varepsilon = 3{,}86$) als das Hauptmaximum bei 332 nm ($\log \varepsilon = 3{,}89$). Wenn wir λ max. 358 als entscheidend ansehen - und dazu sind wir berechtigt - stellen wir fest, dass der

Verteilungssatz der Auxochrome auch in der Reihe der Dimethylmercapto-nitrobenzole seine Geltung hat. Beim Uebergang vom 2,4- zum 3,4-Isomeren beobachten wir einen bathochromen Effekt von 19 nm und ein Absinken des $\log \varepsilon$-Wertes um 0,22 Zehnerpotenzen. Gegenüber dem 2,4- und dem 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol zeigt das 2,5-Isomere einen bathochromen Effekt von 71 nm bzw. 52 nm, während die $\log \varepsilon$-Werte um 0,67 bzw. 0,45 Zehnerpotenz herabsinken. Dieses starke Absinken des $\log \varepsilon$-Wertes wurde auch in anderen Reihen bei den 2,5-Isomeren festgestellt - und ebenso, wie in anderen Reihen, zeigt auch hier das 2,5-Isomere die typische langgezogene und abgeflachte Kurvenform.

Der Verteilungssatz der Auxochrome wurde bisher überprüft an Nitrobenzol-Derivaten mit den Auxochromen CH_3O-, HO-, H_2N-, O^-, und wir wollen nun ermitteln, wie das Auxochrom CH_3S- einzuordnen ist. Wir ordnen getrennt die Nitrobenzolderivate mit den Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung nach steigendem Maximum (in Klammern sind die $\log \varepsilon$-Werte angegeben):

Stellung der Auxochrome in 2,4:

CH_3O-	CH_3S-	HO-	H_2N	O^-
326 (3,81)	339 (4,08)	346 (3,92)	386 (4,18)	396 (4,10)

Stellung der Auxochrome in 3,4:

CH_3O-	HO-	CH_3S-	H_2N	O^-
336 (3,87)	346 (3,82)	358 (3,86)	408 (3,25)	498 (4,00)

Stellung der Auxochrome in 2,5:

CH_3O-	HO-	CH_3S-	H_2N-	O^-
358 (3,42)	400 (3,31)	410 (3,42)	470 (3,33)	525 (3,18)

In der Reihe der 3,4- und der 2,5-Derivate wirken die Methylmercapto-Gruppen nicht nur stärker bathochrom als die Methoxy-Gruppen, sondern auch etwas stärker bathochrom als die Hydroxy-Gruppen. In der Reihe der 2,4-Isomeren sind die Methylmercapto-Gruppen wiederum den Methoxy-Gruppen überlegen, wirken aber etwas schwächer als die Hydroxy-Gruppen. Diese Unstimmigkeit ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im Nitro-resorcin die Wasserstoffbrücke zwischen der zweiständigen Hydroxy-Gruppe und der Nitro-Gruppe einen zusätzlichen bathochromen Effekt hervorruft, so dass diese Substanz bei zu langen Wellen absorbiert. Für diese Annahme scheint auch die Tatsache zu sprechen, dass das 3,4-Dihydroxy-nitrobenzol das gleiche Maximum aufweist wie das 2,4-Dihydro-nitrobenzol (die Kurvenform und die $\log \varepsilon$-Werte sind allerdings verschieden). Man sollte nämlich erwarten, dass hier - wie auch in den anderen Reihen - das 3,4-Isomere bei längeren Wellen absorbiert als das 2,4-Isomere. Wie dem auch sei, fest steht, dass die Dimethylmercapto-Verbindungen bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Dimethoxy-Verbindungen. Dieser Befund verdient, hervorgehoben zu werden.

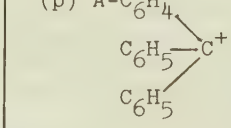
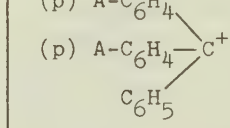
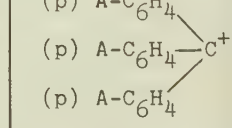
Wie aus Untersuchungen von K. Brandt und Mitarbeiter (... a, b, c, d) sowie von M. Kollek (35) hervorgeht, wirkt die Methylmercapto-Gruppe wesentlich weniger basizitätsverstärkend als die Methoxy-Gruppe: die Triphenylcarbeniumsalze mit p-ständigen Methylmercapto-Gruppen hydrolysieren ganz wesentlich leichter als diejenigen mit p-ständigen Methoxy-Gruppen. Das bedeutet, dass die Methylmercapto-Gruppe im Sinne der Mesomerie-Lehre ein unbesetztes Elektronenpaar weniger leicht anteilig werden lassen kann als die Methoxy-Gruppe; dabei sind die Methylmercapto-triphenylcarbeniumsalze ganz wesentlich tiefer farbig als die Methoxytriphenylcarbeniumsalze. Es ist also in den Methylmercapto-Verbindungen ein zusätzlicher bathochromer Effekt festzustellen, der nicht auf Mesomerie beruht. Wir werden auf diese wichtige Erkenntnis weiter unten nochmals zurückkommen.

Ordnen wir die bathochromen Effekte (in nm) beim Uebergang von den 2,4- zu den 2,5-Isomeren in steigender Reihenfolge, so erhalten wir folgendes Bild:

CH_3O-	HO-	CH_3S-	H_2N-	O^-
32	54	71	84	129

Hier erweist sich die Methylmercapto-Gruppe wiederum der Hydroxy-Gruppe überlegen.

Falls nicht sterische Effekte oder die Ausbildung von H-Brücken Störungen hervorrufen, bleibt die Reihenfolge der klassischen Auxochrome hinsichtlich ihrer bathochromen Effekte die gleiche, unabhängig von der Natur des Chromophors: Die Reihenfolge lautet bekanntlich CH_3-, CH_3O-, HO-, O^-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-, C_6H_5NH-. Die Oxeniat- und die Aminogruppe haben normalerweise nahezu die gleiche bathochrome Wirkung, auf jeden Fall treten bei Variation des Chromophors keine wesentlichen Aenderungen in der Reihenfolge der angeführten Auxochrome auf. Ganz andersartig aber verhält sich die Methylmercaptogruppe. Für die Farbsalze in der Triphenylcarbeniumreihe mit einer, zwei oder drei Methylmercaptogruppen in p-Stellung zum Carbenium-Chromophor werden folgende Werte (in nm) für die Absorptionsmaxima gefunden:

A.	(p) A-C_6H_4 	(p) A-C_6H_4 	(p) A-C_6H_4 
CH_3O-	475	501	486
H_2N-	485	578	546
$(CH_3)_2N$-	490	620	590
C_6H_5NH-	502	633	598
CH_3S-	547	594	586

Diese Zusammenstellung zeigt, dass im Monomethylmercapto-triphenylcarbeniumion die Methylmercaptogruppe stärker bathochrom wirkt als sogar die Phenylaminogruppe. Im Farbsalz mit zwei Methylmercaptogruppen liegt die bathochrome Wirkung zwischen derjenigen der Amino- und der Dimethylaminogruppe. Im Farbsalz mit drei Methylmercaptogruppen liegt das Maximum nahezu an der gleichen Stelle wie beim Farbsalz mit drei Dimethylaminogruppen, dem bekannten Kristallviolett. Wir wollen diese Effekte an dieser Stelle nicht im einzelnen diskutieren.

In den von uns untersuchten Methylmercapto-nitrobenzolen wirken die Methylmercaptogruppen stärker bathochrom als die Hydroxylgruppen, aber schwächer als die Aminogruppen.

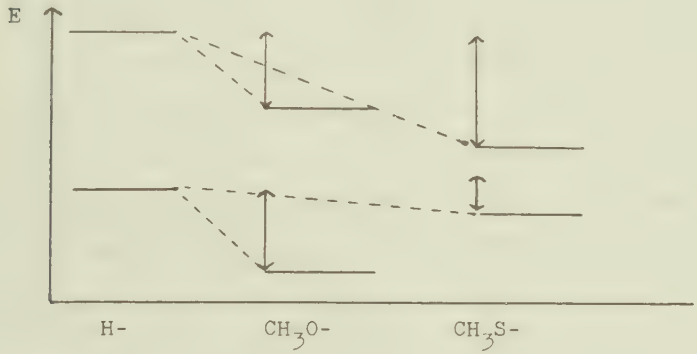
Die Tatsache, dass die Triphenylcarbeniumsalze mit p-ständigen Methylmercaptogruppen wesentlich hydrolysenempfindlicher sind als sogar die Farbsalze mit Methoxygruppen, beweist, dass die Methylmercaptogruppe ihr unbesetztes Elektronenpaar in geringerem Masse zur Verfügung stellen kann als die Methoxygruppe. Bei der Methylmercaptogruppe ist also ein nicht auf Mesomerie beruhender, zusätzlicher bathochromer Effekt wirksam. Die Gegenüberstellung der Methylmercapto-nitrobenzole und der Methylmercapto-triphenylcarbeniumsalze zeigt uns, dass dieser zusätzliche bathochrome Effekt mit der Natur des Chromophors variiert. Da die elektronensaugende Wirkung des Carbenium-Kohlenstoff-

Atoms derjenigen der Nitrogruppe weit überlegen ist, drängt sich der Schluss auf, dass diese zusätzliche bathochrome Wirkung um so grösser wird, je grösser der Elektronenmangel am Chromophor ist. Diese Schlussfolgerung sei jedoch mit einer gewissen Zurückhaltung ausgesprochen. Erst wenn sich diese Regel auch bei allen anderen chromophoren Systemen bestätigt findet, darf sie als wirklich zuverlässig angesehen werden.

Auf jeden Fall steht ausser Zweifel, dass die Methylmercaptogruppe einen bathochromen Effekt hervorruft, der nicht auf Mesomerie beruht. In der Dissertation von M. Kollek wird anhand der von W. Diltey und F. Harenberg (37) untersuchten Triphenylcarbeniumsalzen mit p-ständigen C_6H_5S- und C_6H_5Se-Gruppen gezeigt, dass auch bei diesen Auxochromen ein zusätzlicher, nicht auf Mesomerie zurückführbarer bathochromer Effekt in Erscheinung tritt.

Eine Deutung dieser bathochromen Verschiebung finden wir in einer Arbeit von J. Nys und A. von Dormael (36). Während im Grundzustand der Schwefel - im Vergleich zum Sauerstoff - seine Elektronen nur ungern für eine mesomere Stabilisierung zur Verfügung stellt, ist er im angeregten Zustand bei den Triphenylcarbeniumsalzen mit CH_3S- stärker stabilisiert als der Sauerstoff bei den analogen Verbindungen mit CH_3O-. Dies bewirkt, dass die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand bei der CH_3S-

Verbindung kleiner ist als bei CH_3O-. (s. Fig.) Anders gesagt: Die Absorption im ersten Fall findet bei längeren Wellenlängen statt.

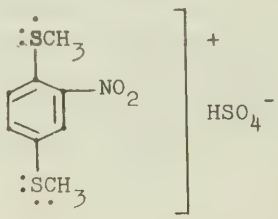


Qualitatives Energiediagramm für Triphenylcarbeniumsalze mit p-ständigen Auxochromen.

Angeregt durch eine Arbeit von A. Zweig und Mitarbeiter (38) über die Fähigkeit des Dithiohydrochinondimethyläthers, in konz. Schwefelsäure ein Radikalsalz zu bilden, haben wir unsere Dimethylmercapto-nitrobenzole in konz. Schwefelsäure gelöst und die Absorptionsspektren ausgemessen. Die Lösungsfarbe des 2,4-Dimethylmercapto-nitrobenzols ist weinrot. Bei 364 nm liegt das erste Maximum. Bei 390 nm befindet sich ein Minimum. Dann steigt die Kurve wieder an zu einem Maximum bei 517 nm, das wesentlich stärker ausgebildet ist als dasjenige bei 364 nm. Nach längeren Wellen sinkt die Absorption steil ab. Das 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol löst sich in konz. Schwefelsäure braun. Auf ein stark ausgeprägtes

Maximum bei 360 nm folgt ein Minimum bei 452 nm. Bei 498 nm befindet sich ein Maximum, welches viel schwächer ausgebildet ist als das kurzwellige. Nach längeren Wellen sinkt die Bande nur langsam ab. Die Absorptionsbande des 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzols, welches sich mit satt dunkelgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure löst, zeigt einen ganz anderen Typus. Im U.V. befindet sich ein sehr starkes Maximum bei 271 nm, es folgt ein schwaches Minimum bei 288 nm und anschliessend ein zweites Maximum bei 303 nm. Dann sinkt die Kurve ziemlich steil ab bis ca. 395 nm. Hier befindet sich ein Knick. Die Kurve verläuft nun fast waagerecht bis 410 nm und sinkt dann langsam ab bis ca. 560 nm. In diesem Gebiet ist die Absorption nur sehr schwach. Von etwa 600 nm ab steigt die Kurve wieder langsam an. Es entwickelt sich eine breite Absorptionsbande mit einem sehr langwelligen Maximum bei 838 nm. Der absteigende Ast erstreckt sich bis ca. 950 nm. Diese, bis ins I.R. reichende Bande ist wesentlich niedriger als die U.V.-Bande.

Aufgrund des Bandentypus und des ungewöhnlich langwelligen Maximums haben wir vermutet, dass sich auch hier - analog zum Dithiohydrochinondimethyläther - ein Radikal folgender Konstitution gebildet haben könnte:

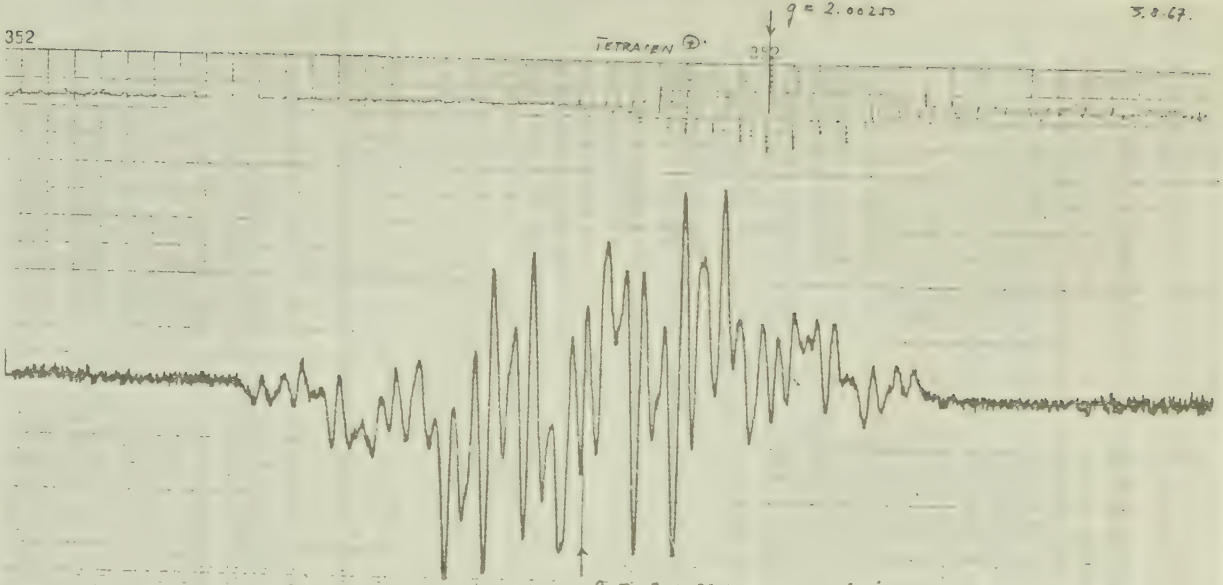


352

TETRAZEN ⊕

$g = 2.00250$

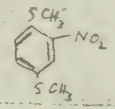
3.8.67.



$g = 2.0099 \pm 0.0003$ (EINFLUSS VON S)

10 G

↑ ($H_0 = 3245$ G)



IN H_2SO_4 (100%)

EINGEWOGENE MOLARITÄT : $2{,}2 \times 10^{-2}$ M/l / ANFANGS RADIKAL KONZENTRATION : ~ 4×10^{-3} M/l (HIER NACH 15' ~ NOCH 2×10^{-3} M/l

32/320/0,001/60 n/100/5' / [illegible]

Dem uns von Herrn Prof. W. Jenny liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Bericht über das E.S.R.-Spektrum, das wir durchführen liessen, entnehmen wir folgendes:

1) $2{,}2 \times 10^{-2}$ m/l 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol in Oleum oder 45 %iger Schwefelsäure gelöst. Die satt dunkelgrüne Lösung liefert eine Radikalsorte, die im E.S.R. zu beobachten ist.
Die Anfangsradikalkonzentration ist approximativ 1/5 der eingewogenen Substanzkonzentration. Parallel mit der Verfärbung der Probe zu hellerem olivgrün geht die E.S.R.-Signalabnahme, d.h. die Abnahme der Radikalkonzentration. In den ersten 10 Minuten nach Herstellung der Probe sinkt die Radikalkonzentration auf 1/2 des Anfangswertes.

2) Herstellung der Probe in N_2-durchgeperlter Schwefelsäure und Arbeiten unter N_2-Atmosphäre ändert das Verhalten des Radikals nicht. Sein Verschwinden ist also nicht durch O_2 bedingt.

3) Dieses Verhalten und die Erfahrung bei der Behandlung z.B. von Naphthalin, Anthracen etc. mit Schwefelsäure, legen die Bildung von positivem Radikalion (Entfernung von 1 Elektron aus dem π-System) nahe.

4) Das ungepaarte Elektron ist stark delokalisiert und "spürt" die Anwesenheit von S im Molekül. Dies drückt sich im hohen g-Wert,

$$g = 2{,}0099 \pm 0{,}0003$$

des Radikals aus. Die starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons drückt sich in der Gesamtbreite des Signals von 36 G aus.

In den bei wesentlich kürzeren Wellen absorbierenden Lösungen des 2,4- und des 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzols sind Radikalsalze nicht anzunehmen.

Wir haben gesehen, dass bei Nitrobenzolen mit zwei gleichen Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung der Verteilungssatz seine Bestätigung findet. Es interessierte uns nun die Frage, ob dies auch der Fall ist, wenn zwei verschiedene Auxochrome vorhanden sind.

Wir beginnen mit der Betrachtung der Absorptionsmaxima der Oxymethylmercapto-nitrobenzole. Die Absorptionskurven wurden an Lösungen in Aethanol ausgemessen. Es sind sechs Isomere denkbar, von denen uns fünf zur Verfügung standen. Es fehlt lediglich das 4-Oxy-3-methylmercapto-nitrobenzol. Dies ist zwar bedauerlich, aber nicht zu schwerwiegend, da die Gegenüberstellung der 2,4- und 2,5-Derivate am wichtigsten ist.

Wir beschränken uns auf die Diskussion der längstwelligen Maxima. Die kurzwelligen Maxima, deren Erörterung einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll, sind im experimentellen Teil ausgeführt:

-nitrobenzol	λ max in nm	log ε	Lösungsfarbe in Aethanol
2-Oxy-4-methylmercapto-	367	4,16	citronengelb
2-Methylmercapto-4-oxy-	364	3,76	gelb
3-Oxy-4-methylmercapto-	367	4,01	gelb
2-Oxy-5-methylmercapto-	399	3,21	orangegelb
2-Methylmercapto-5-oxy-	411	3,47	sattes gelb

Bei der Gegenüberstellung der 2,4- und 2,5-Isomeren zeigt sich, dass der Verteilungssatz erneut seine Bestätigung findet. Beim Uebergang vom 2-Oxy-4-methylmercapto- zum 2-Oxy-5-methylmercapto-nitrobenzol stellen wir einen bathochromen Effekt von 22 nm fest, beim Uebergang vom 2-Methylmercapto-4-oxy- zum 2-Methylmercapto-5-oxy-nitrobenzol sogar einen solchen von 47 nm. Die 2,5-Isomeren zeigen - wie gewohnt - niedrigere log ε -Werte als die 2,4-Isomeren. Das 3-Oxy-4-methylmercapto-nitrobenzol besitzt das gleiche Absorptionsmaximum wie das 2-Oxy-4-methylmercapto-nitrobenzol. Dies widerspricht auf den ersten Blick dem Verteilungssatz. Nun ist aber zu bedenken, dass im 2-Oxy-4-methylmercapto-nitrobenzol, wie im o-Nitrophenol selbst, eine bathochrom wirkende H-Brücke vorliegt. Das 2-Oxy-4-methylmercapto-nitrobenzol absorbiert also eigentlich bei zu langen Wellen. Zum Verteilungssatz passt aber die Tatsache, dass beim 3,4-Derivat log ε um 0,15 abgesunken ist. Es ist ferner nach den Arbei-

ten von G. Baddeley (39) und von E.A. Fehnel und M. Carmack (40) mit der Möglichkeit zu rechnen, dass beim 3-Oxy-4-methylmercapto-nitrobenzol eine hypochrom wirkende H-Brücke zwischen der Oxygruppe und der Methylmercaptogruppe für die relativ kurzwellige Absorption mitverantwortlich ist.

Anschliessend haben wir unsere fünf Oxy-methylmercapto-nitrobenzole in alkoholischer Kalilauge ausgemessen. In den Alkalisalzen, in welchen die Oxygruppe entprotoniert ist, muss die störende Wirkung etwaiger H-Brücken wegfallen. Da ausserdem die Oxeniatgruppe ein viel stärkeres Auxochrom ist als die Oxygruppe, steht nach den bisherigen Erfahrungen in anderen Reihen zu erwarten, dass der Verteilungssatz der Auxochrome hier stärker in Erscheinung tritt. Die folgende kleine Tabelle zeigt, dass dies in der Tat der Fall ist.

-nitrobenzol	λ max. in nm	log ε	Lösungsfarbe in alkohol. KOH
2-Oxeniat-4-methylmercapto-	415	4,03	sattes gelb
2-Methylmercapto-4-oxeniat-	405	4,44	sattes gelb
3-Oxeniat-4-methylmercapto-	431	3,82	orangerot
2-Oxeniat-5-methylmercapto-	437	3,72	orangerot
2-Methylmercapto-5-oxeniat-	462	3,34	rot

Dass in den Alkalisalzen die Absorptionsmaxima gegenüber den Oxyverbindungen nach längeren Wellen verschoben sind, bedarf

keiner näheren Erörterung. Phenolate absorbieren stets bei längeren Wellen als die Phenole. Der Vergleich von 2-Oxeniat-4-methylmercapto- mit 2-Oxeniat-5-methylmercapto-nitrobenzol ergibt einen bathochromen Effekt von 22 nm. Beim Uebergang vom 2-Methylmercapto-4-oxeniat- zum 2-Methylmercapto-5-oxeniat-nitrobenzol wird ein bathochromer Effekt von sogar 57 nm erreicht. Bei den 2,5-Isomeren ist gegenüber den 2,4-Isomeren log ε um 0,31 bzw. um 1,0 abgesunken. In der Reihe der Oxeniatverbindungen gehorcht auch das 3-Oxeniat-4-methylmercapto-nitrobenzol dem Verteilungssatz. Gegenüber dem 2-Oxeniat-4-methylmercapto-nitrobenzol stellen wir einen bathochromen Effekt von 16 nm fest und einen Rückgang von log ε um 0,21. Diese Reihe passt ausgezeichnet ins Bild.

Enttäuschend ist auf den ersten Blick der Eindruck, den wir bei der Betrachtung der sechs isomeren Nitro-amino-phenole erhalten.

-nitrobenzol	λ max. in nm	log ε	Lösungsfarbe in Eisessig
2-Oxy-4-amino-	395	4,38	gelborange
2-Amino-4-oxy-	378	3,82	citronengelb
3-Oxy-4-amino-	366	4,01	gelblich
3-Amino-4-oxy-	370	3,67	gelblich
2-Oxy-5-amino-	383	3,42	citronengelb
2-Amino-5-oxy-	432	3,64	gelb

Lediglich beim 2-Amino-4-oxy- und 2-Amino-5-oxy-nitrobenzol findet sich der Verteilungssatz bestätigt. Der bathochrome Effekt beträgt 54 nm, log ε sinkt um 0,17 ab. Bei den vier anderen Substanzen erscheint der Verteilungssatz nicht bestätigt. Das 2-Oxy-5-amino-nitrobenzol absorbiert bei kürzeren Wellen als das 2-Oxy-4-amino-nitrobenzol (-12 nm). Die beiden Isomeren mit den Auxochromen in 3,4-Stellung absorbieren ebenfalls bei kürzeren Wellen als die entsprechenden 2,4-Isomeren (-29 nm bzw. -8 nm).

Aus dieser Verlegenheit hilft uns folgende Hypothese: Die zu kurzwelligen Absorptionen der beiden 3,4-Isomeren könnten darauf beruhen, dass sich zwischen der zueinander o-ständigen Oxy- und Aminogruppe eine H-Brücke bildet. Dies hätte eine starke Abschwächung der auxochromen Wirkung der Aminogruppe zur Folge. Sodann ist an die Möglichkeit zu denken, dass manche Aminophenole in die Isomeren Chenolat-Betaine übergehen können. Beim 2-Amino-4-oxy- und beim 2-Amino-5-oxy-nitrobenzol ist ein solcher Uebergang nicht wahrscheinlich; eine Aminogruppe in o-Stellung zur Nitrogruppe ist nur schwach basisch und wird daher das Proton der phenolischen Oxygruppe kaum binden können. So erscheint es verständlich, dass bei diesem Verbindungspaar der Verteilungssatz stimmt. Auch das 2-Oxy-4-amino-nitrobenzol dürfte nicht in nennenswertem Umfang als Betain vorliegen. Die zur Nitrogruppe p-ständige Aminogruppe ist ebenfalls sehr schwach basisch. Im

2-Oxy-5-amino-nitrobenzol dagegen ist die Aminogruppe stärker basisch, denn sie steht nicht in Konjugation zur Nitrogruppe. Hier erscheint die Ausbildung der Betainform schon eher möglich, was auch das auffallend kurzwellige Maximum erklären würde. Diese Betrachtungsweise scheint uns durchaus diskutabel zu sein, bewiesen ist sie jedoch nicht.

Wie dem auch sei, wenn die hier beobachteten Störungen auf dem Uebergang des Protons der Oxygruppe an die Aminogruppe - sei es in Form einer H-Brücke oder unter Ausbildung der Betainstruktur - beruhen, so muss bei der Entprotonierung bei der Alkalisalzbildung die Störung beseitigt werden.

Die Ausmessungen der Absorptionsspektren in alkoholischer Kalilauge ergaben folgendes Bild:

-nitrobenzol	λ max. in nm	log ϵ	Lösungsfarbe in alkohol. KOH Kz$\sim/0^{-4}$
2-Oxeniat-4-amino-	394	4,19	citronengelb
2-Amino-4-oxeniat-	396	4,40	citronengelb
3-Oxeniat-4-amino-	460	3,92	citronengelb
3-Amino-4-oxeniat-	446	4,13	citronengelb
2-Oxeniat-5-amino-	481	3,51	rot
2-Amino-5-oxeniat-	528	3,55	violett

Der Verteilungssatz ist nun wieder auf der ganzen Linie in einprägsamer Weise erfüllt. Die 3,4-Isomeren absorbieren bei

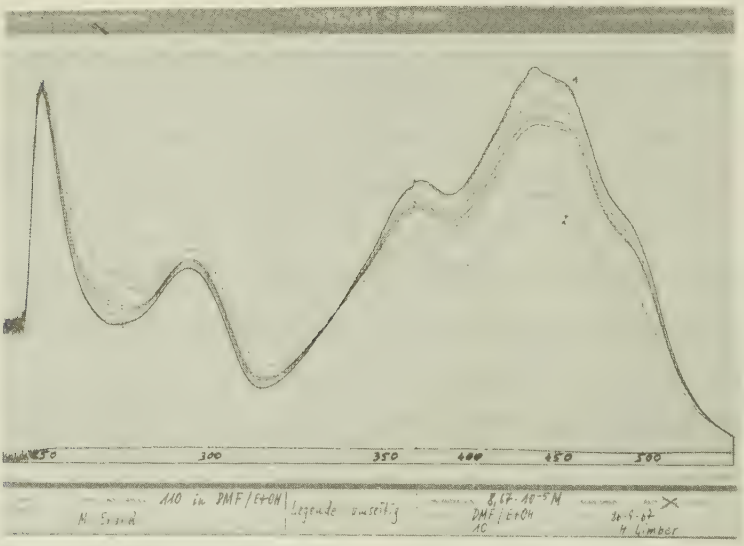
längeren Wellen als die 2,4-Isomeren, und bei noch längeren Wellen liegen die Maxima der 2,5-Isomeren. Beim Uebergang vom 2-Oxeniat-4-amino- zum 3-Oxeniat-4-amino-nitrobenzol tritt der sehr beachtliche bathochrome Effekt von 66 nm auf, begleitet von einem Absinken von log ε um 0,27. Beim 2-Amino-4-oxeniat- und 3-Amino-4-oxeniat-nitrobenzol sind die entsprechenden Werte 50 nm und 0,26. Gehen wir vom 2-Oxeniat-4-amino-nitrobenzol über zum 2-Oxeniat-5-amino-nitrobenzol, so stellen wir eine Verschiebung des Maximums um 87 nm nach längeren Wellen fest, während log ε um 0,68 absinkt. Noch stärker sind die Effekte beim Uebergang vom 2-Amino-4-oxeniat- zum 2-Amino-5-oxeniat-nitrobenzol. Die bathochrome Verschiebung erreicht den ausserordentlich hohen Wert von 132 nm, gepaart mit einer Erniedrigung von log ε um 0,85.

Aus diesem Befund dürfen wir den Schluss ziehen, dass die bei den Nitroamino-phenolen gefundenen Werte nicht bedeuten, dass ein Widerspruch zum Verteilungssatz vorliegt, sondern eine Verschleierung des Bildes durch die Störeffekte der Protonen der Hydroxylgruppen.

Zum Schluss sollen nun die Absorptionsverhältnisse bei den drei isomeren Tetramethylmercaptoazobenzolen besprochen werden. Die Proben wurden in Dimethylformamid gelöst und diese Lösungen mit Aethanol auf die geeignete Konzentration (rund 4,7 - 8,7 x 10^{-5} molar) verdünnt. Es zeigte sich, dass

sich der Kurvenverlauf bei der Belichtung änderte. Sehr wahrscheinlich ist diese Aenderung auf cis-trans-Umlagerung zurückzuführen.

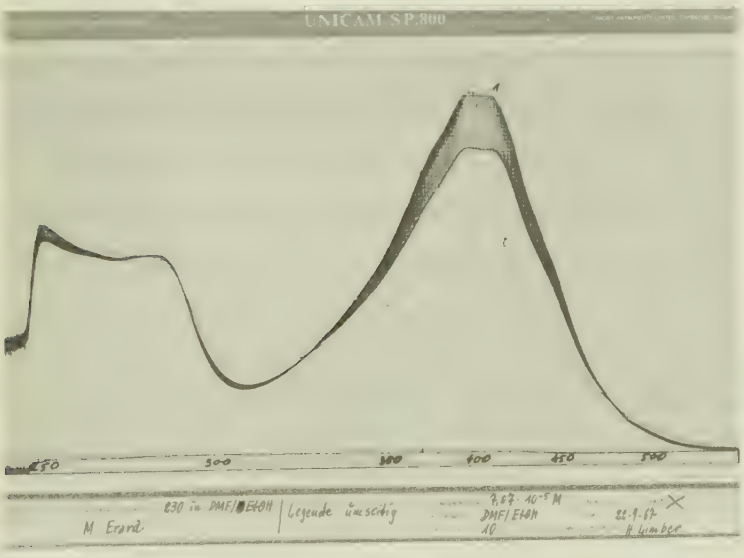
Die Aenderung der Absorptionskurve des 2,2'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzols in Abhängigkeit von der Belichtung wird durch Bild I illustriert.



Beim Belichten sinken beide langwelligen Maxima 373 und 438 ab, während das Maximum bei 295 nm gleichzeitig ansteigt. Das kurzwellige Maximum bei 252 nm verändert sich nur wenig. Bei 338 nm schneiden sich die Kurven in einem isobestischen Punkt. Wird unmittelbar nach dem Lösen gemessen, so nimmt die Kurve eine Mittellage ein. Wird die Probe jedoch einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, so steigen die Maxima bei 373 und

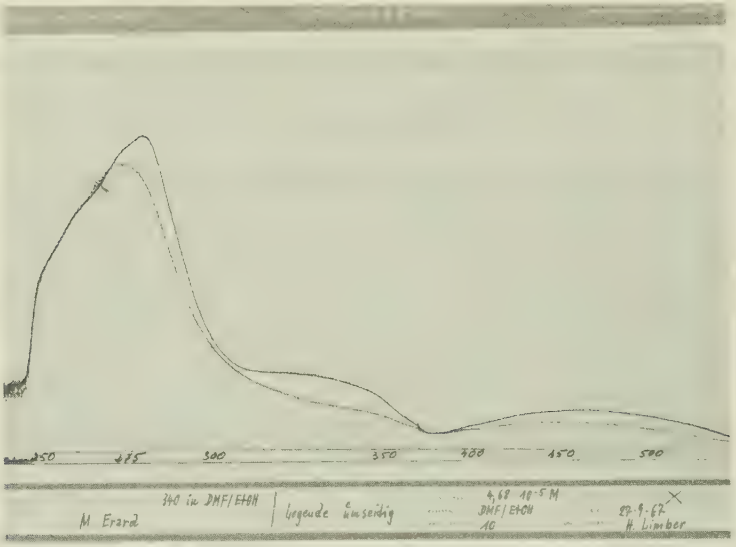
438 nm an, während das Maximum 295 absinkt. Nach 45-minütigem Stehen im Dunkeln tritt Konstanz ein. Kurve 1 ist aufgenommen, nachdem die Lösung 1 Stunde im Dunkeln gestanden hatte. Kurve 2 wurde nach 1-stündigem Belichten aufgenommen, dann war ebenfalls Konstanz eingetreten.

Beim 3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol sinken ebenfalls beim Belichten die langwelligen Maxima 410-397 ab, während das Maximum bei 252 nm etwas ansteigt, unter gleichzeitiger geringfügiger Verschiebung nach längeren Wellen. Das Maximum bei 283 nm wird kaum beeinflusst. Bei 328 nm liegt ein isobestischer Punkt, siehe Bild II.



Die Kurve nimmt wiederum beim Start eine Mittellage ein. Beim Aufbewahren im Dunkeln wird nach etwa 7 Stunden Konstanz er-

reicht (Kurve 1). Kurve 2 ergab sich nach 7-stündigem Belichten. Die dazwischen liegenden Kurven wurden in Abständen von 15 Minuten aufgenommen.



Die Kurve 1 im Bild III zeigt uns die Absorption des 2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzols unmittelbar nach dem Lösen. Beim Stehenlassen im Dunkeln tritt keine Aenderung ein. Wir stellen Maxima bei 462 und 281 nm fest. Kurve 2 zeigt den Absorptionsverlauf nach 1- und 2-stündigem Stehen am Licht. Es zeigt sich, dass nach 1 Stunde Konstanz erreicht war. Im Minimum bei rund 379 nm ist die Extinktion abgesunken, wobei sich die Maxima geringfügig nach kürzeren Wellen verschoben haben, nämlich nach 275 und 447 nm.
Für unsere Betrachtung massgebend sind die längstwelligen Maxima mit den zugehörigen log ε -Werten:

2,2'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol: 438 (4.35) bzw.
441 (4,17)

3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol: 398 (4,40) bzw.
396 (4,16)

2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol: 462 (3,64) bzw.
447 (3,48)

Beim 2,2'-4,4'- und 2,2'-5,5'-Isomeren hat der Verteilungssatz seine Gültigkeit, wenn auch die Effekte nicht sehr gross sind. Der bathochrome Effekt beträgt bei den im Dunkeln behaltenen Proben 24 nm, bei den belichteten Proben 5-7 nm. Wie üblich, ist log ε beim 2,5-Isomeren erheblich abgesunken.

Das 3,4-Isomere fällt aus der Reihe: Die längstwelligen Maxima liegen bei kürzeren Wellen als beim 2,4-Isomeren. Es erscheint uns verfrüht, diese Ausnahme eingehend zu diskutieren. Ausser der Störung durch die cis-trans-Isomerie ist auch mit einer Störung durch sterische Effekte zu rechnen. Die bisherigen Untersuchungen, insbesondere diejenigen von K. Kokkinos (s. 13), haben gezeigt, dass bei einem schwach elektronenliefernden Auxochrom der nach dem Verteilungssatz zu erwartende bathochrome Effekt durch Einflüsse anderer Art überkompensiert sein kann. Immerhin dürfen wir festhalten, dass beim 2,4- und 2,5-Isomeren der Verteilungssatz gewahrt bleibt.

Befassen wir uns noch mit den Halochromieerscheinungen unserer Tetramethylmercapto-azokörper. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass beachtliche Unterschiede auftreten, je nach-

dem, ob wir diese Präparate in konz. Schwefelsäure oder in Eisessig/Perchlorsäure lösen.

2,2'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol

in Eisessig/Perchlorsäure : blau, λ max. 650 nm

in konz. Schwefelsäure : violett, λ max. 717 nm

3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol

in Eisessig/Perchlorsäure : blau, λ max. 622 nm

in konz. Schwefelsäure : violettblau, λ max. 726 nm

2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol

in Eisessig/Perchlorsäure : khaki, λ max. 795 nm

in konz. Schwefelsäure : dunkelgrün, λ max. 700 nm

Solange die Produkte, welche durch Einwirkung von Säure entstehen, nicht isoliert sind und ihre Konstitution aufgeklärt ist, entbehrt eine theoretische Diskussion dieser Halochromiefarben jeder festen Grundlage. Dass die Anlagerung eines Protons an die Azogruppe stark farbvertiefend wirkt, ist eine durchaus verständliche Tatsache, da an der Mesomerie dieser Protonierungsprodukte der Arylaminoazeniumzustand mitbeteiligt ist. Bei unseren Methylmercapto-azokörpern ist aber ungewiss, ob die Säureeinwirkung auf die einmalige Protonierung der Azogruppe beschränkt ist oder ob nicht auch Protonierung eines Teiles der Methylmercaptogruppe stattfindet. Vor allem beim 2,2'-5,5'-Derivat ist mit grosser Wahrscheinlichkeit mit der Radikalsalzbildung zu rechnen. Die Absorptionskurven der sauren Lösung dieses Derivates sind

ausserordentlich breit, wie dies für Verbindungen mit Auxochromen in 2,5-Stellung zum Chromophor und ausserdem für Radikalsalze typisch ist. Die eingehende Bearbeitung dieses Themas darf einer späteren Zeit überlassen bleiben. Das Wesentliche ist, dass bei dem von uns untersuchten Material, mit Ausnahme von 3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol, der Verteilungssatz der Auxochrome seine Gültigkeit besitzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. 2,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol

Nach J. Bolssens und Mitarbeiter, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 73, 819 (1954)

38 g 2,4-Dichlor-nitrobenzol werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 29 g Natriummethylmercaptid (s.u.) in 180 ml absolutem Methanol versetzt. Die Mischung wird anschliessend unter Rückfluss 3 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen werden 500 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsprodukt abfiltriert.

Gelb-orangefarbene Nadeln vom Smp. 110-111°C.

Ausbeute: 35 g oder 82,5 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aethanol, Eisessig

Lösungsfarbe: gelb

Lösungsfarbe in Schwefelsäure konz.: weinrot

λ max.: 364 nm, 517 nm

λ min.: 390 nm

Lösung in Aethanol: gelblich

Konzentration: 10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 219 nm, 253 nm (4,174)
279 nm (3,994), 339 nm (4,083)

λ min. ($\log \varepsilon$): 267 nm (3,91), 295 nm (3,614)

$C_8H_9NO_2S_2$ (215,3)

Ber.: C 44,6 H 4,2 N 6,5 O 14,9 S 29,8 %

Gef.: C 43,9 H 4,3 N 6,5 O 15,1 S 29,7 %

Die benötigte methanolische Lösung von Natriummethylmercaptid wird folgendermassen dargestellt:
20 g Methylmercaptan (Fluka) werden mit 20 ml Aether gemischt und mit Trockeneis gekühlt. Anschliessend wird eine Suspension von 9,5 g Natrium in 95 ml absolutem Aether unter Rühren zugetropft. Das Natriummethylmercaptid fällt nach kurzer Zeit aus. Es wird abfiltriert und mit 180 ml absolutem Methanol gelöst.

II. 2-Brom-5-nitro-anilin

Nach I. Spieler und B. Prijs, Helv. 33, 1431 (1950)

55 g m-Nitranilin werden in 300 ml Eisessig warm gelöst. Dann wird unter Rühren die berechnete Menge Brom (64 g) in kleinen Portionen zugegeben, wobei das Hydrobromid des 2-Brom-5-nitranilins beginnt, sich auszuscheiden. Nachdem das ganze Brom zugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das Hydrobromid völlig abgeschieden. Es wird abgenutscht und zur Freisetzung des Amins mit hinreichend ca. 15 %igem Ammoniakwasser verrührt. Danach wird das freie Amin abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Aethanol umkristallisiert.
Goldgelbe Nadeln vom Smp. 140°C
Ausbeute: 45 g oder 52 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Aethanol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin.

Lösungsfarbe: gelb

Lösung in Aethanol: hellgelb

Konzentration: 1,81 x 10^{-4} molar

λ max. (log ε): 228 nm (4,147), 254 nm (4,125), 371 nm (3,386)

Schulter: 286 nm (3,735)

λ min. (log ε): 241 nm (4,060), 324 nm (3,017)

III. 2-Brom-5-nitro-rhodanbenzol

21,7 g 2-Brom-5-nitranilin werden in 2 N Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und mit 30 ml Natriumnitritlösung (aus 7,5 g Natriumnitrit) diazotiert. Die entstehende klare Lösung lässt man unter Rühren in eine Suspension, bestehend aus 11 g Kaliumrhodamid und 11 g Kupferrhodanur, in 250 ml Wasser einfliessen. Der Rhodankörper beginnt sich sofort abzuscheiden. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man langsam auf 80°C. Dann wird abgesaugt, mit verd. Salzsäure und Wasser ausgewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Aethanol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethanol erhält man 17 g eines gelb-braunen Pulvers. Durch mehrmalige Kristallisation aus Ligroin (Sdp. 100-140°C) erhält man:

weisse Blättchen vom Smp. 127 - 128°C

Ausbeute: 10,9 g oder 42 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, warmem Aethanol.

Lösungsfarbe: farblos

Lösung in Aethanol: farblos

Konzentration: 10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 238 nm (3,555), 271 nm (3,402)

λ min. ($\log \varepsilon$): 257 nm (3,358)

$C_7H_3N_2O_2Br_S$ (259,1)

Ber.: C 32,5 H 1,2 N 10,8 O 12,4 Br 30,8 S 12,4

Gef.: C 32,6 H 1,2 N 10,8 O 11,9 Br 30,8 S 12,8

IV. 2-Brom-5-nitro-methylmercaptobenzol

10 g 2-Brom-5-nitro-rhodanbenzol werden in 150 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol verseift. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Gleichzeitig werden 7 g Methyljodid zugegeben und die Lösung bei 10°C über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen ist ein Teil des Reaktionsproduktes auskristallisiert. Der Rest wird durch Zugabe von Wasser gefällt. Der gesamte Niederschlag wird abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig/Wasser (2:1) gereinigt.

Gelbe Nadeln vom Smp. 144-145°C

Ausbeute: 8,65 g oder 90 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aethanol, Eisessig

Lösungsfarbe: schwach gelblich

Lösungsfarbe in Aethanol: farblos

Konzentration: $4{,}48 \times 10^{-5}$ molar

λ max. (log ε): 259 nm (4,34), 350 nm (3,743)

λmin. (log ε): 319 nm (3,199)

$C_7H_6O_2NBrS$ (248,1)

Ber.: C 33,9 H 2,4 O 12,9 N 5,6 B_r 32,2 S 12,9 %

Gef.: C 34,0 H 2,8 O 12,9 N 5,5 B_r 32,5 S 13,0 %

V. 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol

Zu einer siedenden Lösung von 8 g 2-Brom-5-nitro-methylmercaptobenzol in 100 ml Aethanol fügt man eine heisse Lösung von 7,75 g krist. Natriumsulfid und 1,06 g Schwefelblumen in 30 ml Aethanol langsam hinzu. Wenn die zunächst heftige Reaktion nachgelassen hat, wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildet sich ein schwefelgelber Niederschlag in geringer Menge. Die erkaltete, tiefdunkelrote Lösung wird mit 50 ml Wasser versetzt und vom Niederschlag abgesaugt. Anschliessend wird die Lösung mit 4,6 g Methyljodid versetzt und 12 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein Teil des Reaktionsproduktes in gelben Kristallen abgeschieden. Durch Zugabe des doppelten Volumens Wasser wird die Kristallisation vervollständigt. Nach dem Abnutschen wird zweimal aus Eisessig/Wasser (3:1) umkristallisiert.

Gelbe Nadeln vom Smp. 106 - 108°C

Ausbeute: 4,4 g oder 64 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aethanol, Eisessig.

Lösungsfarbe: gelb

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: braun

λ max.: 267 nm, 360 nm, 498 nm

λ min.: 300 nm, 452 nm

Lösung in Aethanol: gelblich

Konzentration: 10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 242 nm (3,953), 276 nm (3,986), 332 nm (3,898)

Schulter bei: 358 nm (3,859)

λ min. ($\log \varepsilon$): 259 nm (3,824), 297 (3,552)

$C_8H_8O_2NS_2$ (215,3)

Ber.: C 44,6 H 4,2 O 14,9 N 6,5 S 29,8 %

Gef.: C 44,0 H 4,0 O 15,3 N 6,6 S 29,6 %

VI. 3-Nitro-4-brom-anilin

Nach M.J.J. Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 28, 100 ( )

50 g p-Brom-anilin werden in 550 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Anschliessend wird die Lösung auf 0° gekühlt und unter stetem Umrühren mit einem Gemisch, bestehend aus Salpetersäure (1,48 d.) (1 Mol) und konz. Schwefelsäure (5 Mol), ver-

setzt, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Nach 1 1/2-stündigem Rühren bei 0° wird die Lösung in Eis eingetragen, der Niederschlag abgesaugt und aus kochendem Wasser kristallisiert.

Gelbe Nadeln vom Smp. 129 - 130°C

Ausbeute: 40 g oder 63,5 % der Theorie.

VII. 4-Rhodananilin

Nach H.P. Kaufmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 391 (1929)

28 g frisch destilliertes Anilin werden mit 74 g Natriumrhodanid in 180 ml Methanol gelöst. In die gut gekühlte Lösung tropft man unter lebhaftem Rühren 17 ml Brom in 60 ml Methanol, gesättigt mit Natriumbromid in Kältemischung, hinzu. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Ausscheidung des 4-Rhodananilins wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Smp. 58°C

Ausbeute: 44 g oder 97,5 % der Theorie.

VIII. 1,4-Dirhodanbenzol

Nach J.W. Dienske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 50, 21 (1931)

30 g 4-Rhodananilin werden in einem Gemisch von 66 ml konz. Salzsäure und 600 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird

auf 0°C gekühlt und bei dieser Temperatur ca. 1 Stunde gerührt. Die entstehende Lösung lässt man unter Rühren in eine Suspension, bestehend aus 22 g Kupferrhodanür, 108 g Kaliumrhodanid und 60 ml Wasser, einfliessen. Anschliessend wird langsam auf 80° erhitzt, abgesaugt, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Aethanol extrahiert. Nach Abdestillieren des Alkohols erhält man eine stark übelriechende feste, braune Substanz (nach J.W. Dienske mit p-Rhodanphenylsenföl verunreinigt). Man sublimiert diese Substanz bei 150°C und 13 mm Druck und kristallisiert anschliessend einmal aus Aethanol um.

Farblose Kristalle vom Smp. 108 - 109°C

Ausbeute: 28 g oder 73 % der Theorie.

IX. 2,5-Dirhodan-nitrobenzol

Nach J.W. Dienske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 50, 21 (1931)

120 ml rauchende Salpetersäure (1,51 d.) werden auf 0°C gekühlt und 20 g 1,4-Dirhodanbenzol in kleinen Portionen zugegeben. Nach der ersten Portion wird die Lösung für kurze Zeit grün und dann braun. Man lässt ca. 1 1/2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend wird auf Eis gegossen, das Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.

Gelbliche Kristalle vom Smp. 144°C

Ausbeute: 22 g oder 89 % der Theorie, Lit. 73 %

Lösungsfarbe in Aethanol: farblos

Konzentration: 9,63 x 10^{-5} molar

λ max. (log ε): 247 nm (4,343), 346 nm (3,450)

Schulter bei: 270 nm

λ min. (log ε): 302 nm (2,945).

X. 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol

19 g 2,5-Dirhodan-nitrobenzol werden in 150 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 12 g Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol verseift. Die Lösung wird sofort dunkelrot. Anschliessend werden 14 g Methyljodid zugegeben und das Gemisch bei 10 - 20° über Nacht stehen gelassen. Das doppelte Volumen Wasser wird zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig/Wasser (2:1) umkristallisiert.

Gelbe Kristalle vom Smp. 84-85°C

Ausbeute: 15 g oder 87 % der Theorie

Löslich in: Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aethanol, Eisessig

Lösungsfarbe: gelb

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: grasgrün

λ max.: 271 nm, 303 nm, 838 nm

λ min.: 288 nm

Lösungsfarbe in Aethanol: gelb

Konzentration: 4,03 x 10^{-5} molar

λ max. (log ε): 262 nm (4,364), 410 nm (3,417)

Schulter bei: 282 nm (4,135)

λ min. (log ε): 330 nm (2,672)

$C_8H_9NO_2S_2$ (215,3)

Ber.: C 44,6 H 4,2 N 6,5 O 14,9 S 29,8 %

Gef.: C 44,8 H 4,3 N 6,2 O 15,5 S 29,3 %

XI. 2,2'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol

2,15 g 2,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol werden in 35 ml N-Aethylmorpholin gelöst, anschliessend 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Aether zugegeben und das Gemisch unter Rühren 3 Stunden bei 40°C gehalten. Zur abgekühlten Lösung werden 20 ml Wasser gegeben und der anorganische Niederschlag von Aluminiumhydroxid abfiltriert. Die N-Aethylmorpholin/Aether-Schicht wird abgetrennt, mit 5 %iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig, unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert.

Rote Nadeln vom Smp. 157-158°C

Ausbeute: 1,45 g oder 79 % der Theorie

Löslich in: Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aceton, Eisessig

Schwerlöslich in: Aethanol, Aether

Lösungsfarbe: orange-rot

Lösungsfarbe in Eisessig + konz. Perchlorsäure: blau

λ max.: 649 nm, Schulter bei: 500 nm

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: violett

λ max.: 565 nm, 656 nm, 717 nm

λ min.: 630 nm, 684 nm

Lösung in Dimethylformamid/Aethanol: orange

Konzentration: $8{,}67 \times 10^{-5}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 295 nm (4,015), 373 nm (4,192)
438 nm (4,345)

λ min. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 273 nm (3,854), 315 nm (3,542),
389 nm (4,167)

Maximum beim Start durch Extrapolation auf Zeit 0: 440 nm,
$\log \varepsilon$ 4,206

$C_{16}H_{18}N_2S_4$ (366,6)

Ber.: C 52,4 H 4,9 N 7,6 S 35,0 %

Gef.: C 52,5 H 4,8 N 7,6 S 35,3 %

XII. 3,3'-4,4'-Tetramethylmercapto-azobenzol

2,15 g 3,4-Dimethylmercapto-nitrobenzol werden in 35 ml N-Aethylmorpholin gelöst, anschliessend 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Aether zugegeben und das Gemisch unter Rühren 3 Stunden bei 40°C gehalten. Zur abgekühlten Lösung werden 20 ml Wasser gegeben und der anorganische Niederschlag von Aluminiumhydroxid abfiltriert. Die N-Aethylmorpholin/Aetherschicht wird abgetrennt, mit 5 %iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig, unter Zusatz von

Aktivkohle, umkristallisiert:

Gold-orangefarbene Blättchen vom Smp. 168-170°C

Ausbeute: 1,4 g oder 76,5 % der Theorie

Löslich in: Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aceton, Eisessig

Schwerlöslich in: Aethanol, Aether

Lösungsfarbe: orange

Lösung in Eisessig + Perchlorsäure: blau

λ max. 622 nm, Schulter bei: 484 nm

Lösung in Schwefelsäure konz.: violett-blau

λ max.: 726 nm, Schulter bei: 580 nm

Lösung in Dimethylformamid/Aethanol: gelb

Konzentration: 7,07 x 10^{-5} molar

λ max. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 283 nm (4,153), 397 nm (4,333)

λ min. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 273 nm (4,149), 310 nm (3,694)

$C_{16}H_{18}N_2S_4$ (366,6)

Ber.: C 52,4 H 4,9 N 7,6 S 35,0 %

Gef.: C 51,9 H 4,9 N 7,3 S 35,2 %

XIII. 2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol

2,15 g 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol werden in 35 ml N-Aethylmorpholin gelöst, anschliessend 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Aether zugegeben und das Gemisch unter Rühren 3 Stunden bei 40° gehalten. Zur abgekühlten Lösung werden 20 ml Wasser gegeben und der anorganische Niederschlag von Aluminiumhydroxid abfiltriert. Die N-Aethylmorpholin/

Aetherschicht wird abgetrennt, mit 5 %iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig, unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert.

Rubinrote Nadeln vom Smp. 201-203°C

Ausbeute: 1,5 g oder 82 % der Theorie

Löslich in: Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Aceton, Eisessig

Schwerlöslich in: Aethanol, Aether - Lösungsfarbe: rot

Lösung in Eisessig + Perchlorsäure, durch Erwärmen gelöst: khaki

λ max.: 413 nm, 746 nm, Schulter bei: 328 nm

λ min.: 373 nm, 580 nm

Lösung in konz. Schwefelsäure: dunkelgrün

λ max.: 398 nm, 697 nm, Schulter bei: 580 nm

λ min.: 366 nm, 498 nm

Lösung in Dimethylformamid/Aethanol: orangerot

Konzentration: $4{,}68 \times 10^{-5}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 281 nm ($\log \varepsilon$ 4,527), 462 nm (3,635)

Schulter bei: 340 nm

λ min. ($\log \varepsilon$ extrapoliert): 379 nm (3,228)

$C_{16}H_{18}N_2S_4$ (366,6)

Ber.: C 52,4 H 4,9 N 7,6 S 35,0 %

Gef.: C 52,1 H 5,0 N 7,8 S 34,9 %

XIV. 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyldisulfid

Nach dem U.S.-Patent No. 2,571,740

128 g 4-Chlor-3-nitro-sulfonylchlorid werden unter Rühren mit 150 ml Wasser und 41,5 g Kaliumjodid versetzt. Danach wird die Temperatur auf 60°C erhöht und 163 g Natriumsulfit zur Bildung von Jodwasserstoff aus dem entstandenen Jod jeweils in kleinen Portionen zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Temperatur auf 70°C ansteigen gelassen und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Jod mehr entsteht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert.

Blassgelbe Kristalle vom Smp. 116°C

Ausbeute: 80 g oder 85 % der Theorie

Lösungsfarbe in Eisessig: farblos

Konzentration: $1,39 \times 10^{-4}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 255 nm (4,252)

Schulter bei: 333 nm (3,434)

XV. 2-Chlor-5-methylmercapto-nitrobenzol

Nach J.-P. Bourquin und Mitarbeiter, Helv. 42, 2541 (1959)

Zu einem Gemisch von 75,5 g 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyl-disulfid und 300 ml Methanol werden unter Rühren und leichtem Kühlen bei 15 - 23°C innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 28 g Natriumsulfidnonahydrat und 13,3 g Natrium-

hydroxid in 200 ml Wasser zugetropft. Anschliessend wird noch 30 Minuten bei 50°C gerührt. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wird abgenutscht, der Rückstand mit 90 ml Methanol ausgewaschen und das Filtrat bei 20°C innerhalb von 12 Minuten mit 81,7 g Dimethylsulfat versetzt. Das noch während 30 Minuten bei 20°C gerührte Reaktionsgemisch wird zuerst mit 30 ml 30 %iger Natronlauge und dann mit 1,4 l Wasser versetzt. Das ausgefallene 5-Methyl-2-chlor-nitrobenzol wird abgenutscht und auf der Nutsche mit 320 ml Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt wird aus Aethanol umkristallisiert.

Gelbe Kristalle vom Smp. 73-75°C

Ausbeute: 61 g oder 75 % der Theorie

Lösung in Aethanol: farblos

Konzentration: $1{,}74 \times 10^{-4}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 207 nm (4,050), 254 nm (4,159), 344 nm (3,083)

Schulter bei: 279 nm (3,854)

λ min. ($\log \varepsilon$): 220 nm (3,839), 311 nm (2,987)

XVI. 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol

10,15 g 2-Chlor-5-methylmercapto-nitrobenzol werden mit 5 g Natriumhydroxid in 35 ml Wasser im Autoklaven bei 180° während 18 Stunden reagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, wobei ein Teil des Ausgangsmaterials auf der Nutsche zurückbleibt, und das dunkel-braunrote Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol wird aus Eisessig über Aktivkohle um-

kristallisiert.

Orangefarbene Kristalle vom Smp. 57°C

Löslich in: Aceton, Aether, Aethanol, Benzol, Chloroform, Pyridin, warmem Eisessig

Lösungsfarbe: orangegelb

Ausbeute: 1,85 g oder 20 % der Theorie

Lösungsfarbe in Aethanol: gelb

Konzentration: $1{,}06 \times 10^{-4}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 207 nm (3,929), 254 nm (4,172), 399 nm (3,217)

Schulter bei: 226 nm (3,996)

λ min. ($\log \varepsilon$): 213 nm (3,893), 320 nm (2,773)

Lösungsfarbe in 0,1 N alkoholischer KOH: orange

Konzentration: $3{,}01 \times 10^{-4}$ molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 437 nm (3,728)

λ min. ($\log \varepsilon$): 336 nm (2,708)

$C_7H_7NO_3S$ (185,2)

Ber.: C 45,4 H 3,8 N 7,6 O 25,9 S 17,3 %

Gef.: C 45,5 H 3,9 N 7,5 O 25,8 S 17,7 %

XVII. O,N-Diacetyl-m-amino-phenol

Nach F. Reverdin und K. Widmer, Ber. deutsch.chem. Ges. 46, 4067 (1913)

20 g m-Aminophenol werden während 3 Stunden mit 30 g Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf 150-160°C erhitzt. Nach längerem Stehen kristallisiert das O,N-Diacetyl-m-amino-phenol, neben etwas Triacetylderivat,

aus. Die kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Die Triacetylverbindung bleibt ungelöst. Aus dem Filtrat kristallisiert der Diacetylkörper aus.
Farblose Kristalle vom Smp. 101°C
Ausbeute: 27 g oder 76 % der Theorie.

XVIII. 4-Nitro-3-acetylamino-phenol

Nach R. Meldola und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 89, 924 (1906)

20 g O,N-Diacetyl-m-amino-phenol werden nach und nach sowie unter ständigem Rühren in 40 ml durch Eis gekühlte Salpetersäure (1,42 d.) eingetragen. Die Substanz löst sich rasch auf. Sobald alles eingetragen und gelöst ist, werden 20 ml rauchende Salpetersäure (1,51 d.) zugegeben und das Produkt während 3 1/2 Stunden unter Eiskühlung stehen gelassen. Mar giesst nun das Reaktionsprodukt auf Eis, wobei sich eine gelbe Substanz ausscheidet, die nach einer halben Stunde abfiltriert wird. Bei diesem Produkt handelt es sich um das 4-Nitro-N-acetyl-m-amino-phenol. Bei längerem Stehen würde sich auch das als Nebenprodukt vorhandene 6-Nitro-3-acetyl-amino-phenol abscheiden. Umkristallisiert wird aus Aethanol unter Zusatz von Aktivkohle.
Gelbe Kristalle vom Smp. 266°C
Ausbeute: 12,2 g oder 60 % der Theorie.

XIX. 4-Nitro-3-amino-phenol

Nach R. Meldola und Mitarbeiter, J.chem.Soc. 89, 924 (1906)

10 g 4-Nitro-3-acetylamino-phenol werden mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure während ca. einer Stunde auf dem Wasserbad verseift. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Umkristallisiert wird aus kochendem Wasser.

Orangefarbene Nadeln vom Smp. 184°C

Ausbeute: 9,4 g oder 95 % der Theorie

Lösung in Eisessig: citronengelb

Konzentration: $1{,}5 \times 10^{-4}$ molar

λ max. (log ε): 308 nm (3,836), 378 nm (3,821)

λ min. (log ε): 340 nm (3,624)

Lösung in 0,1 N alkoholischer KOH: citronengelb

Konzentration: $0{,}25 \times 10^{-4}$ molar

λ max. (log ε): 396 nm (4,402)

XX. 6-Nitro-3-amino-phenol

Nach R. Meldola und Mitarbeiter, J. chem. Soc. 89, 924 (1906)

Die vom 4-Nitro-3-acetylamino-phenol abfiltrierte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und anschliessend 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Es scheidet sich eine hellbraune Substanz aus, die abfiltriert wird. Das rohe 6-Nitro-3-acetylamino-phenol (5 g oder 60 %) wird durch einstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entacetyliert. Das Rohprodukt wird aus kochendem Wasser über Aktivkohle umkristallisiert.

Orangefarbene Nadeln vom Smp. 157°C, Lt. 163°C

Ausbeute: 3,4 g oder 90 % der Theorie

Lösung in Aethanol: gelborange

Konzentration: 5,94 x 10^{-5} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 207 nm (4,257), 395 nm (4,381)

Schulter bei: 232 nm, 270 nm

λ min. ($\log \varepsilon$): 287 nm (2,674)

$C_6H_6N_2O_3$ (154)

Ber.: C 46,8 H 3,9 N 18,2 O 31,1 %

Gef.: C 47,2 H 3,7 N 17,8 O 31,0 %

XXI. 2-Methyl-benzoxazol

Nach L.F. Hewitt und H. King, J. chem. Soc. 822-823 (1926)

50 g reines O-Aminophenol werden während 2 Stunden mit 150 g Essigsäure-anhydrid erhitzt und das überschüssige Essigsäureanhydrid anschliessend durch Destillation entfernt. Danach wird mit Hilfe einer Fraktionierkolonne weiter destilliert. Zwischen 200 - 210°C geht das 2-Methyl-benzoxazol über. Das so erhaltene Produkt ist für die Weiterbearbeitung ohne weiteres brauchbar.

Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 200-210°C

Ausbeute: 60 g oder 91,5 % der Theorie

XXII. 5-Nitro-2-amino-phenol

Nach L.F. Hewitt und H. King, J. chem. Soc. 822-823 (1926)

Eine Lösung von 54 g 2-Methyl-benzoxazol in 110 g konz. Schwe-

felsäure wird auf 0°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von 23 g Salpetersäure (1,42 d.) und 24 g konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Der feuchte Niederschlag wird mit 325 ml Salzsäure (1,16 d.) solange auf 100°C erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird dann vorsichtig mit Natriumcarbona neutralisiert. Dabei fallen orangefarbene Nadeln aus, die sofort abgenutscht werden sollen. Bei längerem Stehen würde das Nebenprodukt 4-Nitro-2-amino-phenol ausfallen. Umkristalli siert wird aus heissem Wasser.

Braune Nadeln vom Smp. 204°C

Ausbeute: 38 g oder 66,5 % der Theorie

Lösung in Eisessig: gelblich

Konzentration: 10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 259 nm (3,608), 265 nm (3,608), 366 nm (4,15)

λ min. ($\log \varepsilon$):

Lösung in 0,1 N alkoholischer KOH: citronengelb

Konzentration: 10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 280 nm (4,118), 351 nm (3,673), 460 nm (3,92)

λ min. ($\log \varepsilon$): 313 nm (3,352), 386 nm (3,584)

XXIII. O,N-Diacetyl-p-amino-phenol

Nach L. Galatis, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1401 (1927)

50 g p-Aminophenyl-hydrochlorid werden mit 71 g Essigsäure-

anhydrid und der gleichen Menge Eisessig in 350 g Toluol bis zur Lösung des festen Salzes auf dem Oelbad gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert O,N-Diacetyl-p-amino-phenol aus, das vorzugsweise aus Toluol umkristallisiert wird. Durch Abdestillieren des Toluols erhält man den Rest des Produktes.
Weisse Blättchen vom Smp. 148-149°C
Ausbeute: 62,5 g oder 94 % der Theorie

XXIV. 2-Nitro-4N-acetylaminophenol

Nach A. Girard, Bull. Soc. chim. France [4], 35, 773 (1924)

30 g O,N-Diacetyl-p-aminophenol werden unter konstantem Rühren in 90 ml konz. Schwefelsäure gelöst, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur 25°C nicht übersteigt. Ein Gemisch von 13,2 g rauchender Salpetersäure (1,50 d.) und 50 ml konz. Schwefelsäure wird bei 5°C zur ersten Lösung zugetropft. Nach Beendigung der Operation lässt man die Temperatur auf 20-25°C ansteigen. Nach einer Stunde giesst man das Gemisch unter starkem Rühren auf 300 g Eis, wobei sich eine gelbe Masse ausscheidet, die aus heissem Wasser umkristallisiert wird.
Gelbe Nadeln vom Smp. 158°C
Ausbeute: 26 g oder 85 % der Theorie

XXV. 2-Nitro-4-amino-phenol

Nach A. Girard, Bull. Soc. chim. France [4], 35, 773 (1924)

26 g 2-Nitro-4N-acetylamino-phenol werden mit 50 ml verdünnter Schwefelsäure während 1 Stunde erhitzt. Nachdem die Lösung erkaltet ist, wird abfiltriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Umkristallisiert wird aus Aethanol.

Rote Nadeln vom Smp. 130°C

Ausbeute: 18 g oder 88 % der Theorie

Lösung in Eisessig: citronengelb

Konzentration: 3×10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 383 nm (3,422)

λ min. ($\log \varepsilon$): 317 nm (2,854)

Lösung in 0,1 N alkoholischer KOH: rot

Konzentration: 2×10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 481 nm (3,514)

λ min. ($\log \varepsilon$): 349 nm (2,)

XXVI. 3-Nitro-O,N-diacetyl-p-amino-phenol

Nach H. Hähle, J. prakt. Chem. [2] 43, 63 (1891)

30 g O,N-Diacetyl-p-amino-phenol werden unter Umrühren und in kleinen Portionen allmählich in die 1 1/2 fache Menge rauchender Salpetersäure (1,48 d.), die durch Eis gekühlt wird, eingetragen, wobei die Lösung dickflüssig wird. Beim Eintragen der Lösung in Eis scheidet sich der gelbe Nitrokörper sofort in quantitativer Menge ab. Das Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und aus Aethanol umkristallisiert.

Schwefelgelbe Prismen vom Smp. 147°C

Ausbeute: 34,8 g oder 94 % der Theorie.

XXVII. 3-Nitro-4-amino-phenol

Nach H. Hähle, J. prakt. Chem. [2] 43, 64 (1891)

30 g 3-Nitro-O,N-Diacetyl-p-amino-phenol werden mit 380 ml 1 N Natronlauge versetzt und bis zur bleibenden Violettfärbung gekocht. Danach wird mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und das abfiltrierte Produkt aus Aethanol und schliesslich aus Aether umkristallisiert.

Dunkelrote Prismen vom Smp. 154°C, nach H. Hähle 148°C

Ausbeute: 18 g oder 93 % der Theorie

Lösung in Eisessig: gelb

Konzentration: 2×10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 259 nm (3,769), 432 nm (3,645)

Schulter bei: 279 nm (3,638)

λ min. ($\log \varepsilon$): 324 nm (2,603)

Lösung in alkoholischer KOH: violettrot

Konzentration: 2×10^{-4} molar

λ max. ($\log \varepsilon$): 528 nm (3,548)

λ min. ($\log \varepsilon$): 387 nm (2,778).

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. In der Einleitung wird ein kurzer Ueberblick gegeben über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet des Verteilungssatzes der Auxochrome, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei Azokörpern. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Prüfung, ob der Verteilungssatz auch Gültigkeit besitzt bei Verbindungen mit der auf ihre auxochrome Wirkung noch wenig untersuchten Methylmercaptogruppe; ausserdem soll geprüft werden, ob der Verteilungssatz auch bei einer Reihe noch nicht untersuchter Verbindungen mit zwei verschiedenen Auxochromen in Erscheinung tritt.

2. Das bisher unbekannte 3,4- und 2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol, ferner das 2,2'-4,4'-, 3,3'-4,4'- und 2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol sowie das 2-Hydroxy-5-methylmercapto-nitrobenzol werden synthetisiert und ausserdem eine grössere Zahl spektral noch nicht untersuchter Nitrobenzolderivate mit zwei gleichen oder verschiedenen Auxochromen hergestellt. Von sämtlichen Substanzen werden die Spektren ausgemessen.

3. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe werden diskutiert. Es zeigt sich, dass der Verteilungssatz bei den Nitrobenzolderivaten mit gleichen oder verschiedenen Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung Gültigkeit besitzt.

Bei mehreren Nitro-amino-phenolen treten Abweichungen auf. Es wird bewiesen, dass diese Störungen entweder auf die Ausbildung von H-Brücken oder die Isomerisierung zu Phenol-Betainen zurückzuführen sind. Bei der Deprotonierung in Alkali tritt nämlich der Verteilungssatz wieder in einprägsamer Weise in Erscheinung.

Beim 2,2'-4,4'- und 2,2'-5,5'-Tetramethylmercapto-azobenzol gilt der Verteilungssatz ebenfalls, lediglich das 3,3'-4,4'-Isomere bildet eine Ausnahme.

Bemerkenswert ist der Befund, dass die Methylmercaptogruppe in der Reihe der Auxochrome keinen festen Platz einnimmt. Bei den Nitrobenzolderivaten liegt ihre bathochrome Wirkung zwischen derjenigen der Hydroxy- und derjenigen der Aminogruppe. Bei den Triarylcarbeniumsalzen kann sie sogar die bathochrome Wirkung der Phenylaminogruppe übertreffen.

2,5-Dimethylmercapto-nitrobenzol bildet in konz. Schwefelsäure ein sehr langwellig absorbierendes, positives Radikalsalz, wie durch E.S.R.-Untersuchung nachgewiesen wird.

Ich möchte nicht versäumen, den Firmen Sandoz AG. für die Ausführung zahlreicher Analysen und Ciba AG. für die Ausführung eines E.S.R.-Spektrums zu danken.

Fräulein H. Seiler, den Herren Hellrung und Limber für die Ausführung zahlreicher U.V.-Spektren sowie den Kollegen am Institut, die mir mit Rat zur Seite standen, gilt mein Dank.

Herrn Dr. W. Schwarz für seine stete Hilfsbereitschaft und Fräulein P. Reschke für ihre grosszügige Hilfe für das Schreiben dieser Arbeit bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 295, Chemie in Einzeldarstellungen, Band X, Stuttgart 1910

2. S. hierzu z.B. H. Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 501, Stuttgart 1911 - Ders., Die Beziehungen zwischen Fluoressenz und chemischer Konstitution, S. 34, Stuttgart 1906

3. H. Kauffmann u. W. Franck, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 2722 (1906)

4. H. Kauffmann u. W. Kugel, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2386 (1911)

5. R. Wizinger, Ueber eine neue Form der Auxochromtheorie, Habilitationsschrift Bonn 1927 (nicht im Druck erschienen) - Ders., Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S. 49 und 52

6. H. Arndt, Diss. Basel 1961

7. K. Kokkinos, Diss. Basel 1964

8. H. Kauffmann u. F. Kieser, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 3789 (1913)

9. A. Bayer u. V. Villinger, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3013 (1902)

10. G. Pissiotas, Diss. Basel 1964

11. J. Bolsens und Mitarbeiter, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 73, 819 (1954)

12. D. Dürr, Diss. Basel 196

13. J. Spieler u. B. Prijs, Helv. 33, 1431 (1950)

14. E. Sawicki u. A. Carr, J. org. Chemistry 22, 506 (1957)

15. K. Fries u. Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 454, 172 (1927)

16. Z.I. Miroshnichenko u. I.K. Ushenko, J. allg. Chem. (russ.) 29, 989-97 (1959)

17. A.F. Challenger u. A.T. Peters, J.chem.Soc. 1366-1374 (1928)

18. M.J.S. Blanksma, Rec.Trav.chim.Pays-Bas. 28, 100 ( )

19. H.P. Kauffmann, Ber.deutsch.chem.Ges. 62, 391 (1929)

20. J.W. Dienske, Rec.Trav.chim.Pays-Bas. 50, 21 (1931)

21. T. Zincke u. W. Frohneberg, Ber.deutsch.chem.Ges. 42, 2721 (1909)

22. R.F. Nystrom u. W.G. Brown, J.Amer.chem.Soc. 70, 3738-40 (1948)

23. E. Noelting u. F. Steimle, Bull.Soc.chim. France [4] 17, 392 (1915)

24. J.P-Bourquin u. Mitarbeiter, Helv. 42, 2541 (1959)

25. Auslegeschrift 1.231,253

26. G.T. Morgan u. Mitarbeiter, J.chem.Soc. 107, 1311 (1915)

27. L. Doub u. J.M. Vanderbelt, J.Amer.chem.Soc. 77, 4535-40 (1955)

28. F.Reverdin u. K. Widmer, Ber.deutsch.chem.Ges. 46, 4067 (1913)

29. R. Meldola u. Mitarbeiter, J.chem.Soc. 89, 924 (1906)

30. L.F. Hewitt u. H. King, J.chem.Soc. 822-823 (1926)

31. L. Galatis, Ber.deutsch.chem.Ges. 60, 1401 (1927)

32. H. Hähle, J.prakt.Chem. [2] 43, 63 (1891)

33. A. Girard, Bull.Soc.chim. France [4] 35, 773 (1924)

34. K. Brandt u. Mitarbeiter

    a) Ber.deutsch.chem.Ges. 42, 3463 (1909)

    b) J.prakt.Chem. 107, 358 (1924)

    c) J.prakt.Chem. 109, 1 (1925)

35. M. Kollek, Diss. Basel 1967

36. J. Nys u. A. Van Dormael, Industrie Chimique Belge No. 9 (1961)

37. W. Diltey u. F. Harenberg, J.prakt.Chem. 136, 49 (1933)

38. A. Zweig u. Mitarbeiter, Tetrahedron Letters 26, 1821-1824 (1963)

39. G. Baddeley, J.chem.Soc. 663 (1950)

40. E.A. Fehnel u. M. Carmack, J.Amer.chem.Soc. 71, 2889 (1949)

CURRICULUM VITALE

Name	ERARD, Michel Ernest Marcel
Heimatort	Montfavergier (Bern)
Nationalität	Schweizer
Geburtstag und -ort	24. Oktober 1933, Audincourt (Fr.)
Eltern	Marcel Erard, Optiker Pauline Erard geb. Macquat
Wohnort	Grande rue 61 in Audincourt (Fr.)
Schulen	1939-1944 Ecole primaire et cours élémentaires in Audincourt
	1946-1951 Ecole libre in Maiche (Fr.)
	1951-1954 Lycée V. Hugo in Besançon (Fr.)
	Baccalauréat:
	1^{ére} Partie: Classique A^{I}
	2^{éme} Partie: Sciences Naturelles
Studium	Immatrikulation an der Universität Basel im Oktober 1954
	2 Semester dispensiert: Werkstudent
	Von September 1963 bis November 1967 Dissertationsarbeit am Institut für Farbenchemie unter der Leitung von Prof. Dr. R. Wizinger
Hauptfach	Chemie
Nebenfächer	Physikalische Chemie, Mineralogie, Pharmakologie
Vorlesungen und Praktika	bei den Herren Professoren
Chemie	R. Wizinger, T. Reichstein, C. Grob, H. Erlenmeyer (verst.), S. Fallab, M. Brenner, C. Tamm, H. Dahn, W. Jenny
Physikalische Chemie	W. Kuhn (verst.), M. Thürkauf
Physik	P. Huber

Mineralogie	E. Wenk, P. Bearth
Physiologie	M. Monnier, H. Wirz
Psychiatrie	B. Dukor